

# ZnO- und CuI-Nano- und Mikrostrukturen: Laseremission und Komplexer Brechungsindex

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
der Universität Leipzig genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doctor rerum naturalium*

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

M.Sc. Marcel Wille

geboren am 19.11.1989 in Heilbad Heiligenstadt

Gutachter:

Prof. Dr. Marius Grundmann (Universität Leipzig)

Prof. Dr. Tobias Voss (Technische Universität Braunschweig)

eingereicht am: 23.08.2017

Tag der Verleihung: 26.02.2018



## ***Bibliographische Beschreibung***

Wille, Marcel

*ZnO- und CuI-Nano- und Mikrostrukturen: Laseremission und Komplexer Brechungsindex*

Universität Leipzig, Dissertation

142 Seiten, 186 Zitate, 50 Abbildungen, 4 Tabellen

### **Referat:**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von ZnO- und CuI-basierten Nano- und Mikrostrukturen untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung derer Lumineszenz-Eigenschaften unter optischer Hochanregung.

Verschiedene ZnO-basierte Nano- und Mikrostrukturen können bei Raumtemperatur unter optischer Hochanregung als Laser agieren. Es wurde ein Modell entwickelt, das anhand der Strukturgeometrie verbunden mit der Lasereindringtiefe und Ladungsträgerdiffusion das Auftreten der unterschiedlichen Emissionen beschreibt. Dieses Konzept wird als “Absorptive Modenselektion“ eingeführt.

In temperaturabhängigen Photolumineszenz-Untersuchungen einzelner ZnO-Nanodrähte wird die Temperaturabhängigkeit der Laserparameter beschrieben. Damit ist es möglich, Aussagen über den Verstärkungsmechanismus des Laserprozesses zu treffen. Die Anschaltzeit der Nanodrahtemission weist eine starke Abhängigkeit von der Anregungsdichte auf und hängt unterhalb der Laserschwelldichte von der Temperatur ab. Es werden drei Anregungsbereiche beschrieben, zwischen denen es nach der gepulsten Hochanregung zu einem Wechsel des dominanten Relaxationsprozesses kommt.

Es wird ein Modell vorgestellt, mit dem der ladungsträgerdichteabhängige komplexe Brechungsindex für verschiedene Temperaturen berechnet wird. Dieses Modell wird angewandt, um in den untersuchten Strukturen die Brechungsindexänderung nach der gepulsten Hochanregung zu beschreiben.

Es gelang der erstmalige Nachweis von Laseremission in CuI-basierten Mikrostrukturen. Der Laserprozess ist bis zu einer Temperatur von ca. 200 K stabil. Es wird gezeigt, dass Dreiecksmoden in der vorliegenden Mikrodraht-Kavität mit dreieckigem Querschnitt dominant sind. Weiterhin wurde eine temperaturabhängige Charakterisierung der bandkantennahen Emission (NBE) durchgeführt. Die Realstruktur der CuI-Mikrodrähte wurde umfassend mit REM, EDX und XRD untersucht.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Materialsysteme Zinkoxid und Kupferiodid . . . . .	5
2.2	Photolumineszenz in II-VI- und I-VII-Halbleitern . . . . .	8
2.2.1	Niedrige Anregungsdichte . . . . .	8
2.2.2	Hohe Anregungsdichte . . . . .	13
2.3	Nano- und Mikrostrukturen als Laser . . . . .	16
2.4	Dynamik des Hochanregungsprozesses . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Modell zur Berechnung des komplexen Brechungsindex</b>	<b>31</b>
3.1	Coulomb-Abschirmung und Mottdichte . . . . .	32
3.2	Suszeptibilität . . . . .	34
3.2.1	Optische Eigenschaften . . . . .	37
3.2.2	Komplexer Brechungsindex für ausgewählte Energien . . . . .	39
3.3	Erweiterung für tiefe Temperaturen . . . . .	40
3.4	Einbeziehung der Exzitonabschirmung . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Experimentelle Verfahren</b>	<b>49</b>
4.1	Herstellung von Halbleiter-Nano- und Mikrostrukturen . . . . .	49
4.1.1	ZnO-Nano- und Mikrostrukturen . . . . .	49
4.1.2	CuI-Mikrodrähte . . . . .	52
4.2	Präparation von Einzelstrukturen . . . . .	53
4.3	Messmethoden . . . . .	55
4.3.1	Realstruktur . . . . .	55
4.3.2	Optische Untersuchungen . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Optische Eigenschaften von ZnO-Nano- und Mikrostrukturen</b>	<b>61</b>
5.1	Zeitintegrierte Nanodraht-Laseremission . . . . .	62
5.1.1	Laseremission . . . . .	62
5.1.2	Temperaturabhängigkeit der Schwelldichte $P_{\text{th}}(T)$ . . . . .	63
5.2	Zeitaufgelöste Nanodraht-Laseremission . . . . .	65
5.2.1	Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten . . . . .	66

5.2.2	Anschaltzeit der Nanodrahtemission $t_{\text{on}}$ . . . . .	68
5.2.3	Rotverschiebung der Lasermode . . . . .	70
5.3	Dynamik des komplexen Brechungsindex . . . . .	72
5.4	Emissionsspektren von verschiedenen ZnO-Nano- und Mikrostrukturen . .	78
5.4.1	Laseremission . . . . .	78
5.4.2	Absorptive Modenselektion . . . . .	80
5.4.3	Modenverbreiterung . . . . .	86
5.5	Zusammenfassung . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Emission aus einzelnen CuI-Mikrodrähten</b>	<b>89</b>
6.1	Realstruktur . . . . .	90
6.2	Photolumineszenz . . . . .	93
6.2.1	Bandkanten-nahe Emission bei 2 K . . . . .	93
6.2.2	Temperaturabhängigkeit der bandkantennahen Emission . . . . .	97
6.3	Laserprozess und Modenanalyse . . . . .	99
6.3.1	Laseremission bei 10 K . . . . .	99
6.3.2	Laseremission bei höheren Temperaturen . . . . .	101
6.3.3	Modenanalyse . . . . .	103
6.3.4	Dynamik des Laserprozesses . . . . .	107
6.3.5	Diskussion des Verstärkungsmechanismus . . . . .	109
6.4	Zusammenfassung . . . . .	110
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>117</b>

# 1 Einführung

Der technologische Fortschritt der vergangenen Jahrzehnte war wesentlich geprägt von den Entwicklungen in der Halbleiter- und Optoelektronik. Exemplarisch für diesen Fortschritt steht die fortschreitende Miniaturisierung der Transistoren in integrierten Schaltkreisen, beginnend in den späten 1940er Jahren [1]. Zu diesem Zeitpunkt begann eine rasante Entwicklung zu immer schnelleren und kleineren elektrischen Bauelementen, die bis heute anhält [2]. Bauelemente aus halbleitenden Materialien sind im täglichen Leben des 21. Jahrhunderts allgegenwärtig und haben eine Vielzahl von modernen Entwicklungen ermöglicht. Dazu zählt bspw. die Lichtwellenleiter-basierte optische Kommunikation [3], Datenspeichersysteme [4], Hochfrequenzverstärker [5], digitale Fotografie [6], Displays [7], LED-Beleuchtung [8], Smartphones und Computer. Die Firma IBM meldete bereits 2016 erste Erfolge für die folgende Chipgeneration mit Strukturgrößen im Bereich von 7 nm [9]. Der fortschreitenden Miniaturisierung sind physikalische Grenzen bei der Herstellung von nanometergroßen Strukturen gesetzt [10]. Zunehmend werden neben bekannten Konzepten der Miniaturisierung alternative Ansätze benötigt. Ein solcher Ansatz können Halbleiter-Nano- und Mikrostrukturen sein, da sie funktionale optische und elektronische Eigenschaften auf kleinen Strukturgrößen miteinander verbinden. Außerdem können sie günstig und mit einer hohen Kristallqualität in einem „Bottom Up“-Wachstumsprozess [11] hergestellt werden. Aufgrund ihres großen Aspektverhältnisses sind bspw. Halbleiter-Nanodrähte gut geeignet zur elektrischen Kontaktierung, sodass sie als Feldeffekttransistor [12], Gas- bzw. Biosensor [13, 14] oder als Drucksensor [15, 16] angewandt werden können. Auch die Anwendung von Bauelementen, basierend auf Nanodraht-Arrays, als Solarzellen [17, 18], LEDs [19, 20] und Photodetektoren [21], wurde bereits demonstriert.

Ein wichtiger Forschungsgegenstand der letzten Jahre war die Untersuchung und Entwicklung von nano- und mikrodimensionierten Halbleiterlasern als miniaturisierte Quelle für kohärentes Licht [22–24]. Nano- und Mikrostrukturen stellen dabei alle funktionalen Komponenten eines makroskopischen Lasersystems bereit. Je nach Strukturtyp entspricht dies verschiedenen Resonatortypen: Nanodraht – Fabry-Pérot- [22] bzw. Mikrodraht – Whispering-Gallery-Resonator [25].

Die Anwendbarkeit dieser miniaturisierten Laser als integrierte Bauteile erfordert neben der flexiblen Einsetzbarkeit als Lichtwellenleiter, -konverter und -verstärker das physikalische Verständnis über deren Emissionseigenschaften. Dies beinhaltet einerseits das

Wissen über die Dynamik der auftretenden Prozesse und andererseits die Abstimmbarkeit der Emissionseigenschaften wie die Emissionswellenlänge, Linienbreite und Polarisierung. Neben dem eigentlichen Laserprozess ist die Abstimmbarkeit der Emissionswellenlänge solcher Strukturen über einen weiten Bereich eine Schlüsseleigenschaft zur Anwendung als „on-chip“ integriertes Bauteil. Ein Ansatz besteht darin, einen räumlichen Kompositionsgradienten, wie z.B.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [26] bzw.  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  [27], zu verwenden, wobei hier stets ein Ensemble an Einzelstrukturen betrachtet wird. Die Abstimmbarkeit der Emissionswellenlänge einzelner Strukturen steht noch immer im Fokus aktueller Forschung. Für ZnO konnte neben der bisher unzureichenden Abstimmbarkeit der Emissionswellenlänge der Laseremission bisher keine schlüssige Erklärung über die beobachteten Modenenergien und Linienbreiten der Laseremission unterschiedlicher Strukturtypen gegeben werden [28–34].

Ein wichtiger Forschungsgegenstand sowohl aus grundlagenphysikalischem- als auch aus anwendungsrelevantem Interesse ist die Zeitskala, auf der der Laserprozess in Nano- und Mikrostrukturen abläuft. Diese bestimmt z.B., mit welcher Taktrate einzelne Strukturen angetrieben werden können. Kürzlich gelang es Sidiropoulos *et al.* [35] und Röder *et al.* [36] mittels Doppel-Pump-Untersuchungen, die Anschaltdynamik von einzelnen Nanodrähten zu untersuchen. Es zeigte sich, dass die Anschaltdynamik der Laseremission vom verwendeten Material, vom Nanodrahtdurchmesser und vom verwendeten Substrat abhängt. Das Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse und des Einflusses experimenteller Parameter, wie Temperatur und Anregungsdichte ist jedoch bisher mangelhaft. Diese Tatsache ist bedingt durch die Schwierigkeit der technischen Umsetzung von zeitaufgelösten Untersuchungen auf der ps- und sub-ps Zeitskala an einzelnen Nano- und Mikrostrukturen.

Zum Verständnis der physikalischen Prozesse nach einem Hochanregungsprozess ist insbesondere die Kenntnis über die Dynamik des komplexen Brechungsindex von entscheidender Bedeutung. Die Bestimmung des komplexen Brechungsindex einzelner Nano- und Mikrostrukturen ist mittels etablierter Techniken wie der spektroskopischen Ellipsometrie aufgrund der geringen Strukturgrößen nur schwer möglich. Czekalla *et al.* [37] gelang es für den Fall geringer Anregungsdichten, den statischen Brechungsindex von ZnO-Mikrodrähten im bandkantennahen Spektralbereich mithilfe des beobachteten Modenabstandes zu ermitteln. Für Nanodrähte ist dies aufgrund des kleineren Energiebereiches in dem Moden beobachtet werden können nur bedingt möglich. Der zeitabhängige Verlauf des komplexen Brechungsindex nach einem Hochanregungsprozess wird bestimmt durch die abnehmende Ladungsträgerdichte. Es ist jedoch sehr schwer, experimentellen Zugang zum Brechungsindex auf der ps- und sub-ps Zeitskala zu erhalten.

Der Laserprozess in Nano- und Mikrostrukturen konnte bereits für eine Vielzahl an Halbleitermaterialien im Spektralbereich von ultraviolett (UV) bis in den nahen Infrarotbereich (NIR) und für verschiedene Anregungsbedingungen nachgewiesen werden.

Die wichtigsten Vertreter sind dabei Galliumarsenid (GaAs) [38, 39], Galliumnitrid (GaN) [40, 41], Zinkoxid (ZnO) [22, 24] und Cadmiumsulfid (CdS) [42, 43]. Die Erweiterung der Liste der potentiellen Materialien zur Anwendung für optoelektronische Bauelemente ist ein entscheidender Faktor für die Einsetzbarkeit von Halbleiter-Nano- und Mikrostrukturen. Von besonderem Interesse sind solche Materialien, die aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften die Menge der vorhandenen Materialien erweitern. Die Materialien GaN, ZnO und CdS, die den Spektralbereich von ca. 355 nm bis 515 nm abdecken, sind bspw. intrinsisch stark donatordotiert und nur schwer akzeptordotierbar. Daher ist es notwendig intrinsisch p-leitende Materialien mit ähnlichen optischen Eigenschaften zu identifizieren und die Nano- und Mikrostrukturen für die Anwendung in der Optoelektronik bereitzustellen. Kupferiodid (CuI) ist ein intrinsisch p-leitendes Material und eignet sich aufgrund seiner elektrischen Eigenschaften als komplementäres System zu den bisher etablierten Materialsystemen [44, 45]. Erst kürzlich wurde von Yang *et al.* [46] gezeigt, dass CuI den Weg zu einer multifunktionalen Technologie ebnet, die transparente, flexible Elektronik mit Thermoelektrizität verbindet. Die optischen Eigenschaften von CuI sind jedoch in weiten Teilen unbekannt. Tanaka *et al.* [47] haben mit dem Streifenlängenverfahren an CuI-Dünnschichten und bei kryogenen Temperaturen Verstärkungswerte von ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Temperaturabhängige spektroskopische Ellipsometrie-Untersuchungen wurden von Cardona *et al.* [48] durchgeführt. Die Untersuchung der temperaturabhängigen Photolumineszenz von CuI-Dünnschichten und Mikrokristallen wurde im Rahmen der Masterarbeiten von K. Rudisch [49] und M. Kneiß [50] (beide Universität Leipzig, Abteilung Halbleiterphysik) durchgeführt. Die Herstellung von CuI-basierten Nano- und Mikrostrukturen, die aufgrund ihrer Geometrie Laseremission ermöglichen, ist noch unbekannt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis des Laserprozesses in einzelnen ZnO- und CuI-Nano- und Mikrostrukturen zu erweitern. Insbesondere soll das Wissen über das Verhalten der Laserparameter, wie den Schwellwert, die Anschaltzeit und die Zerfallskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Anregungsdichte erweitert werden. Das Material ZnO ist ein geeignetes Modellsystem, um die vorgestellten Problemstellungen zu untersuchen. Einerseits können auf einfache Weise ZnO-basierte Nano- und Mikrostrukturen hergestellt werden. Weiterhin weist ZnO auch bei erhöhten Temperaturen hinreichend hohe Verstärkungswerte auf, sodass die Laseremission auch bei Raumtemperatur untersucht werden kann. Zusätzlich kann für ZnO aufgrund einer Vielzahl von Veröffentlichungen auf einen großen Fundus an Kenntnissen von physikalischen Eigenschaften und Parametern zurückgegriffen werden.

Um die physikalischen Vorgänge in einzelnen Nano- und Mikrostrukturen nach einem Hochanregungsprozess zu beschreiben, ist u.a. die Kenntnis des komplexen Brechungsindex in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von entscheidender Bedeutung. Um die Dynamik des komplexen Brechungsindex zu untersuchen wird hier ein Modell angewandt

und erweitert, das dessen Ladungsträgerdichteabhängigkeit beschreibt. Es werden zeitaufgelöste Untersuchungsmethoden vorgestellt, um einen experimentellen Zugang zur Dynamik des komplexen Brechungsindex zu erhalten. Mithilfe dieser Informationen werden die dominierenden physikalischen Prozesse beschrieben, die die optischen Eigenschaften und den Laserprozess bestimmen. Das Verhalten der Laserparameter (Schwellwert, Anschaltzeit und Zerfallskonstanten) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Anregungsdichte wird mittels zeitintegrierter- und zeitaufgelöster Photolumineszenzmessungen untersucht.

Anhand der unterschiedlichen Emissionseigenschaften von drei verschiedenen ZnO-basierten Strukturtypen: tetrapod-förmige Nanopartikel, Nanodrähte und Mikrodrähte wird der Einfluss der Resonatorgeometrie und der Anregungsbedingungen auf die Emissionseigenschaften verschiedener Strukturtypen untersucht. In diesem Zusammenhang wird das Konzept der „Absorptiven Modenselektion“ eingeführt. Dieses Modell kombiniert das Wissen über den ladungsträgerdichteabhängigen Brechungsindex mit den experimentellen Gegebenheiten, wie der vorhandenen Strukturgeometrie, der limitierten Lasereindringtiefe und der Ladungsträgerdiffusion.

Als neues, vielversprechendes Materialsystem und potentieller Kandidat für optoelektronische Anwendungen werden im Rahmen dieser Arbeit CuI-Mikrodrähte vorgestellt. Da die optischen Eigenschaften dieses Materials jedoch nahezu unbekannt sind und bisher noch kein Wachstum von CuI-Nano- bzw. Mikrostrukturen berichtet wurde, wird in der vorliegenden Arbeit eine umfassende Untersuchung der Realstruktur und der optischen Eigenschaften von CuI-Mikrodrähten erbracht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang erstmalig der Nachweis von Laseremission in CuI-basierten Strukturen.

Die vorliegende Arbeit ist eingebettet in das DFG<sup>1</sup>-Projekt Gr 1011/26-1 und die Forschergruppe FOR1616. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ZnO-Nanodrähte wurden in Zusammenarbeit mit M. Ogrisek (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik, Arbeitsgruppe von Prof. C. Ronning) hergestellt. Die CuI-Mikrodrähte wurden von S. Blaurock (Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. H. Krautscheid) hergestellt und mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. Die temperaturabhängigen spektroskopischen Ellipsometrieuntersuchungen an CuI-Dünnschichten wurden von E. Krüger und V. Zviagin (beide Universität Leipzig, Abteilung Halbleiterphysik) durchgeführt. Die PL-Spektren von CuI-Mikrodrähten bei der Temperatur 2 K wurden von G. Benndorf und R. Deichsel (beide Universität Leipzig, Abteilung Halbleiterphysik) aufgenommen.

---

<sup>1</sup>Deutsche Forschungsgemeinschaft

## 2 Physikalische Grundlagen

Zunächst werden die fundamentalen Eigenschaften der untersuchten Materialsysteme Zinkoxid (ZnO) und Kupferiodid (CuI) beschrieben. Anschließend werden die verschiedenen Wechselwirkungsprozesse und Rekombinationskanäle dargestellt, die die optischen Eigenschaften der Halbleitersysteme bestimmen. Im dritten Teil folgt eine Beschreibung der Funktionsweise von halbleiterbasierten Nano- und Mikrostrukturen als miniaturisierte Lasersysteme. Dabei werden für verschiedene Strukturtypen die zugehörigen Resonatortypen und Verlustmechanismen diskutiert. Im letzten Abschnitt werden wichtige Effekte in Halbleitersystemen diskutiert, die nach der Hochanregung mittels eines intensiven Laserpulses auftreten und die die Ladungsträgerrelaxation bestimmen. Dabei ist insbesondere die Relaxation über longitudinal-optische Phononen von Bedeutung. Weiterhin wird, abhängig von der Pulslänge des Anregungslasers, eine Abschätzung für die induzierte Ladungsträgerdichte angegeben.

### 2.1 Materialsysteme Zinkoxid und Kupferiodid

#### Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein direkter II-VI-Halbleiter mit einer Bandlückenenergie von 3,44 eV bei  $T = 4\text{ K}$  [51] und ca. 3,36 eV bei Raumtemperatur [52]. Unter normalen Umgebungsbedingungen kristallisiert ZnO in der hexagonalen Wurtzitstruktur [53]. Dabei ist jedes Zinkatom von vier Sauerstoffatomen in Form eines Tetraeders umgeben und umgekehrt. Die Wurtzit-Einheitszelle, mit den Gitterparametern  $a = b = 0,329\text{ nm}$  und  $c = 0,524\text{ nm}$  [53] ist in Abb. 2.1(a) dargestellt. Sie hat eine sechszählige Drehsymmetrie ( $C_{6v}$  Punktgruppe) um die polare c-Achse. Dies hat einen ausgeprägten piezoelektrischen Effekt zur Folge [15]. Die tetraedrisch koordinierte Bindung wird durch  $sp^3$ -hybridisierte Orbitale mit kovalentem Charakter hervorgerufen. Aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes der beteiligten Atomsorten Sauerstoff und Zink weist ZnO einen stärker ionischen Bindungsanteil auf. Auf der Phillips-Skala weist ZnO den ionischen Bindungsanteil 0,62 auf, was die Grenze zwischen ionischer und kovalenter Bindung darstellt [54]. Neben der Wurtzitstruktur kann ZnO unter den entsprechenden Bedingungen in der Zinkblende- und der Kochsalzstruktur kristallisieren. Während eine stabile Kristallisation in der Zinkblendestruktur beispielsweise in einem epitaktischem

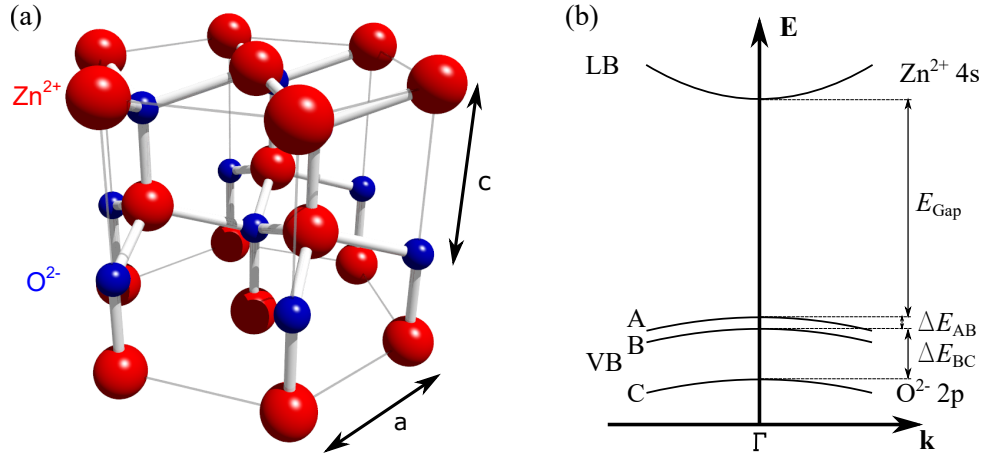


Abb. 2.1: (a) Darstellung der Wurtzit-Einheitszelle von ZnO mit den Gitterkonstanten  $a = b = 0,329$  nm und  $c = 0,524$  nm. Die Positionen der Anionen  $\text{Zn}^{2+}$  und Kationen  $\text{O}^{2-}$  sind rot bzw. blau dargestellt. (b) Die Bandstruktur von ZnO zeigt schematisch das Leitungsband und die drei aufgespaltenen Valenzbänder (A, B, C).

Wachstumsprozess erzeugt werden kann, sind für die Herstellung der Kochsalzstruktur sehr hohe Drücke notwendig [55].

Die Eigenschaften der obersten Valenz- bzw. untersten Leitungsbänder werden im Wesentlichen durch die bindenden Orbitale bestimmt. In Abb. 2.1(b) ist die Dispersionsrelation  $E(k)$  der Valenz- und Leitungsbänder in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes dargestellt. Die Symmetrie des Leitungsbandes am  $\Gamma$ -Punkt wird im Rahmen der Gruppentheorie aus der Symmetrie der s-Schale ( $\Gamma_1$ ) und des Elektronenspins ( $\Gamma_7$ ) zu  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_7$  bestimmt. Aufgrund des internen Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Wechselwirkung in den Sauerstoff 2p-Orbitalen, kommt es zur Aufspaltung des Valenzbandes in die drei Bänder A ( $\Gamma_7$ ), B ( $\Gamma_9$ ) und C ( $\Gamma_7$ ). Der energetische Abstand der Subbänder voneinander beträgt:  $\Delta E_{AB} = 4,9$  meV und  $\Delta E_{BC} = 43,7$  meV [56].

Für optische Übergänge spielt die Polarisation des elektrischen Feldes der Lichtwelle relativ zur  $c$ -Achse des Kristalls eine entscheidende Rolle. Diese muss so ausgerichtet sein, dass ein Dipolübergang zwischen den beteiligten Bändern möglich ist [57]. Im Falle der Valenzbänder A und B ist der Übergang für eine Polarisation senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls ( $\vec{E} \perp \vec{c}$ ) erlaubt. Im Fall des Valenzbandes C ist hingegen parallel zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht ( $\vec{E} \parallel \vec{c}$ ) notwendig, um optische Übergänge zu induzieren.

## Kupferiodid

Kupfer(I)iodid ( $\text{CuI}$ ) ist ein Halbleiter, der unter Normaldruck drei thermodynamisch stabile Konfigurationen besitzt: Zinkblendestruktur ( $\gamma$ - $\text{CuI}$ ) bis zu einer Temperatur von 643 K, Wurtzitstruktur ( $\beta$ - $\text{CuI}$ ) im Temperaturbereich von 643 K bis 673 K und Kochsalzstruktur ( $\alpha$ - $\text{CuI}$ ) für Temperaturen über 673 K [44]. Weitere Hochdruck-Phasen sind in Ref. [44] angegeben. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen sind ausschließlich in der bei Raumtemperatur stabilen Zinkblende-Phase  $\gamma$ - $\text{CuI}$  kris-



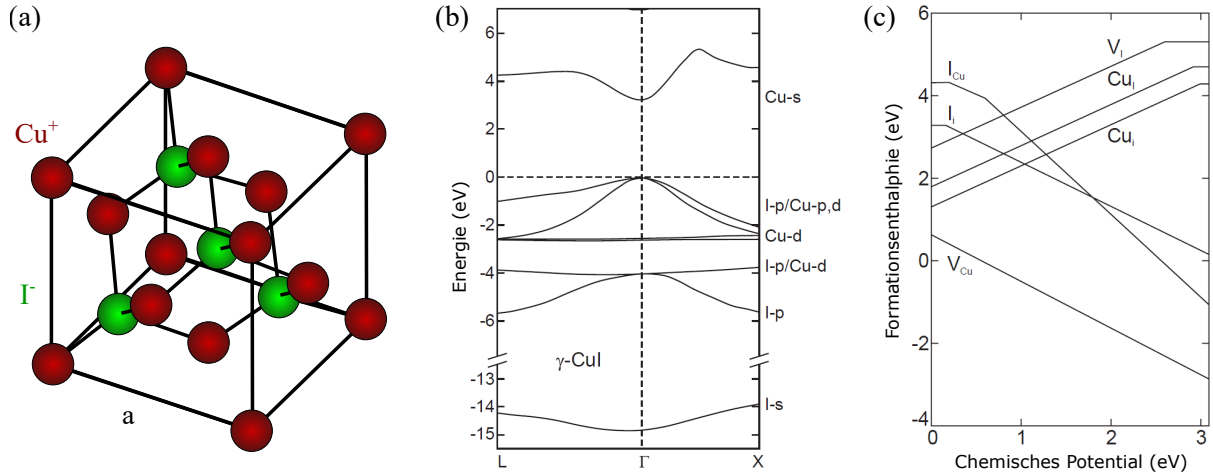


Abb. 2.2: (a) Darstellung der Zinkblende-Einheitszelle von  $\gamma$ -CuI mit der Gitterkonstante  $a = 0,605$  nm. Die Positionen der Anionen Cu<sup>+</sup> und Kationen I<sup>-</sup> sind rot bzw. grün dargestellt. (b) Bandstruktur von  $\gamma$ -CuI, aus [44]. Die zu den Bändern beitragenden Orbitale sind angegeben. (c) Berechnete Formationsenthalpien von intrinsischen und extrinsischen Defekten in  $\gamma$ -CuI als Funktion des chemischen Potentials (0 entspricht der Valenzbandoberkante) für den Fall eines Cu-Überangebots beim Wachstumsprozess, aus [44].

tallisiert. Die zugehörige Einheitszelle mit einer Gitterkonstante  $a = 0,6054$  nm ist in Abb. 2.2(a) dargestellt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Zinkblende-Phase als CuI bezeichnet. In der Zinkblende-Phase ist CuI ein direkter Halbleiter mit einer Bandlückenenergie von 3,11 eV bei  $T = 4$  K [58] und ca. 2,95 eV bei Raumtemperatur [59]. Die Bandstruktur wurde von Wang *et al.* [60] mithilfe der PBE0-Methode berechnet und ist in Abb. 2.2(b) dargestellt. Diese Berechnung liefert realistische Werte für die Gitterkonstante mit  $a_{PBE0} = 0,6087$  nm und die Bandlückenenergie mit  $E_{PBE0}^{Gap} = 3,203$  eV. Die Unterkante des Leitungsbandes wird durch Cu-4s-Orbitale gebildet. Die höchsten Valenzbänder werden durch die 5p-Orbitale der I-Atome und die 3d-Orbitale der Cu-Atome hervorgerufen. Dabei werden die oberen beiden Valenzbänder dem Schwerloch (Z1,  $m_{hh} = 2,4m_0$ ) bzw. dem Leichtloch (Z2,  $m_{lh} = 0,3m_0$ ) zugeordnet [60]. Am  $\Gamma$ -Punkt sind diese beiden Valenzbänder miteinander entartet. Diese Entartung kann durch Verspannung, welche beispielsweise über das Substrat eingebracht wird, aufgehoben werden [49]. Die resultierende energetische Aufspaltung hängt von der Stärke der Verspannung ab und kann Werte bis zu 18 meV annehmen [61]. Daher werden in optischen Experimenten üblicherweise zwei exzitonische Resonanzen (Z1 und Z2) beobachtet. Die hohe Exzitonenbindungsenergie von 62 meV [58, 62] ermöglicht die Beobachtung von exzitonischen Effekten bei Raumtemperatur und darüber hinaus. Das dritte Valenzband (Z3, Split-off-Band) wird durch Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufen und befindet sich ca.  $\Delta_0 = 640$  meV unterhalb der Valenzbandoberkante [48].

Für die statische dielektrische Konstante  $\epsilon_s$  findet man in der Literatur einen berechneten Wert von 6,5 [63] und experimentell bestimmte Werte von 7,4 bzw. 8,4 [44]. Die

Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty$  ist mit 4,6, 5,2 [44] bis 7,2 [64] angegeben.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient in (111)-Richtung wurde in Absorptionsmessungen bei einer Temperatur von 1,5 K zu  $27 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [65] bzw. im Temperaturbereich von 77 K bis 300 K zu  $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [66] bestimmt.

Das Material CuI ist intrinsisch p-leitend und weist eine Löcherbeweglichkeit von bis zu  $43 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [67] auf. Dies wird durch flache Akzeptorniveaus hervorgerufen, die durch Kupfervakanzen ( $V_{\text{Cu}}$ ) gebildet werden. Kupfervakanzen haben, wie in Abb. 2.2(c) dargestellt, die geringste Formationsenergie von allen Defekten im CuI, sowohl in Cu-reicher, als auch in Cu-armer Umgebung [44]. Eine n-Typ Dotierung ist aufgrund der Stabilität des  $V_{\text{Cu}}$ -Defekts sehr schwierig zu erreichen.

## 2.2 Photolumineszenz in II-VI- und I-VII-Halbleitern

Die Bestrahlung von Halbleitern mit Photonen mit Energien größer als die der Bandlücke führt zur Anregung von Elektronen aus einem Valenzband in ein Leitungsband. Das angeregte Elektron und das im Valenzband zurückgebliebene Loch relaxieren nach der Anregung innerhalb von einigen Femtosekunden zum Leitungsbandminimum bzw. Valenzbandmaximum [68]. Die direkte Rekombination der Ladungsträger würde zur Emission eines Photons führen, welches die Energie der Bandlücke trägt. Dieser Prozess ist in II-VI- und I-VII-Halbleitern jedoch aufgrund der Kristallionizität sehr unwahrscheinlich [69].

### 2.2.1 Niedrige Anregungsdichte

#### Das freie Exziton

Die anziehende Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch führt zur Ausbildung eines gebundenen Zustands, dem freien Exziton. Dieses Quasiteilchen kann analog zum Wasserstoffatom beschrieben werden, ist elektrisch neutral und besitzt einen Spin von 1 und somit bosonischen Charakter. Analog zum Wasserstoffatom charakterisiert sein Bohrradius  $a_B$  die räumliche Ausdehnung des Exzitons. Dieser beträgt im Fall von ZnO 1,8 nm und für CuI 1,5 nm. Freie Exzitonen in ZnO und CuI sind daher deutlich weiter ausgedehnt als deren Wurtzit-Einheitszelle und können in guter Näherung als Wannier-Exzitonen [70] betrachtet werden. Im Fall von ZnO ist das Valenzband dreifach aufgespalten. Hier unterscheidet man zwischen A-, B- und C-Exziton je nachdem, aus welchem Valenzband das beteiligte Loch stammt. Wie auch beim Wasserstoffatom bilden sich diskrete Energiezustände mit einer parabolischen Dispersionsrelation aus [71]:

$$E_n = E_{\text{Gap}} - \underbrace{R_y^*}_{E_B^x} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} . \quad (2.1)$$

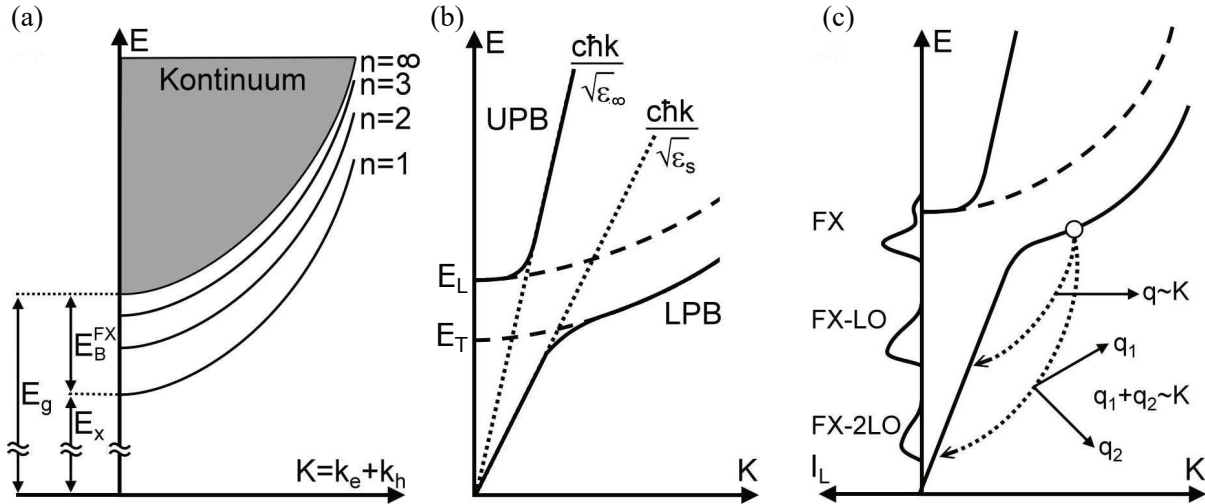


Abb. 2.3: (a) Darstellung der Dispersionsrelation des freien Exzitons nach Gl. 2.1 für den Grundzustand ( $n = 1$ ) und höher angeregte Zustände, aus [69]. (b) Darstellung der Dispersionsrelation des Exziton-Polaritons (durchgezogene Linien), des freien Exzitons (gestrichelte Linien) und des Photons (gepunktete Linien), aus [69]. (c) Veranschaulichung der Rekombination eines Exziton-Polaritons unter Beteiligung von LO-Phononen, aus [69].

Dabei ist  $E_{\text{Gap}}$  die Bandlückenenergie,  $R_y^* = 13,6 \text{ eV} \cdot \mu / \epsilon^2 m_0$  die effektive Rydbergenergie,  $n = 1, 2, 3, \dots$  die Hauptquantenzahlen,  $M = m_e + m_h$  die Gesamtmasse,  $\hbar K$  der Impuls des Exzitons nach der Anregung,  $\mu$  die reduzierte Masse  $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$  und  $m_0$ ,  $m_e$  und  $m_h$  die freie Elektronmasse und die effektiven Massen der Elektronen und Löcher. Die Dispersionsrelationen sind für verschiedene  $n$  in Abb. 2.3(a) dargestellt. Die Bindungsenergie des freien Exzitons  $E_B^X$  beträgt im Grundzustand ( $n = 1$ ) ca. 60 meV für ZnO und ca. 62 meV für CuI. Sie ist daher für beide Halbleitersysteme erheblich größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur ( $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ ). Daher sind freie Exzitonen in ZnO und CuI bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur stabil. Zeitaufgelöste Untersuchungen an defektarmen ZnO-Einkristallen zeigen, dass die mittlere Zerfallszeit von Exzitonen ca. 1 ns beträgt [72]. Existieren jedoch zusätzliche Rekombinationskanäle, wie bspw. durch Defekte, sinkt die mittlere Zerfallszeit der Exzitonen signifikant auf (30 – 100) ps ab [72].

### Das Exziton-Polariton

Exzitonenische Anregungen weisen aufgrund des vorhandenen Dipolmoments eine starke Kopplung an das elektromagnetische Feld auf. Aufgrund dieser Kopplung lassen sich Exziton- und Photonenzustände in der Dispersionsrelation nicht mehr separat betrachten. Stattdessen wird das Exziton-Polariton als Quasiteilchen betrachtet, das die Kopplung zwischen Exziton und Photon verkörpert [73]. Zu beachten ist, dass das elektrische Dipolmoment  $\vec{p}_{\text{ex}}$  des Exzitons zwei stabile Ausrichtungen bezüglich des Impulsvektors  $\vec{k}$  des Exzitons hat:  $\vec{p}_{\text{ex}} \parallel \vec{k}$  für das longitudinale (L) Exziton und  $\vec{p}_{\text{ex}} \perp \vec{k}$  für das transversale (T) Exziton. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt

zur Energieaufspaltung der Zustände der beiden Exzitonen. Für ZnO (CuI) wurde für die LT-Aufspaltung 1.45 meV [74] (6.1 meV [75]) gefunden. Abbildung 2.3(b) zeigt die parabolische Dispersionsrelation (gestrichelt) der ungekoppelten longitudinalen ( $E_L$ ) und transversalen Exzitonen ( $E_T$ ) welche von den linearen Photon-Dispersionen (Anstieg bestimmt durch Hochfrequenz-  $\epsilon_\infty$  und statische dielektrische Konstante  $\epsilon_s$ ) gekreuzt wird. Die durchgezogenen Linien beschreiben die Dispersion des gekoppelten Quasiteilchens. Diese ist in zwei Zweige aufgespalten, den oberen (upper polariton branch - UPB) und den unteren Polaritonenzweig (lower polariton branch - LPB). Auf dem LPB verhalten sich Exziton-Polaritonen photonartig, wenn sie einen kleinen Impuls besitzen und exzitonartig für größere Impulswerte. Auf dem UPB hingegen verhalten sie sich bei kleinem Impuls exzitonartig und bei großem Impuls photonartig. Abhängig vom Polaritonenzweig können Exziton-Polaritonen daher sowohl bei niedrigen (LPB), als auch bei hohen Energien (UPB) photonischen Charakter besitzen. Bei der Anregung des elektronischen Systems eines Halbleiters mit einer Energie deutlich oberhalb der Bandkantenenergie werden Exziton-Polaritonen im UPB gebildet. Über die Wechselwirkung mit optischen und akustischen Phononen können diese in den LPB gestreut werden, dort in den photonartigen Bereich gelangen und hier strahlend zerfallen. In der vorliegenden Arbeit wird anstelle des Begriffs „Exziton-Polariton“ vereinfachend nur „Exziton“ verwendet, mit dem Wissen, dass es sich dabei um ein Quasiteilchen handelt, das die Kopplung vom ursprünglichen Exziton mit dem elektromagnetischen Feld repräsentiert.

### Gebundene Exzitonen und tiefe Störstellen

Bei tiefen Temperaturen ist die kinetische Energie von angeregten Exzitonen so gering, dass sich der Großteil der vorhandenen Exzitonen an Defekten im Kristallgitter lokalisiert. Die Bindung an Defekte führt neben der Exzitonbindungsenergie  $E_B^X$  zu einer Reduzierung der Energie des bei der Rekombination dieser Exzitonen erzeugten Photons. Der energetische Abstand zum freien Exziton (FX) entspricht der Bindungsenergie des Exzitons an die Störstelle. Solche Störstellen können intrinsische Kristalldefekte, wie Vakanzen und Zwischengitteratome sein. Sie können jedoch auch durch extrinsische Störstellen (i.A. Fremdatome) verursacht werden, die als Donator oder Akzeptor agieren [56]. Je nach ihrer Art erzeugen Defekte Energieniveaus bzw. Bänder in der Bandstruktur, die eine unterschiedliche Lage bezüglich des Valenz- und Leitungsbandes haben. Flache Störstellen verursachen im Lumineszenzspektrum die bandkantennahe Emission (engl.: *near bandedge emission* – NBE). Die Indizierung der gebundenen Exzitonen erfolgt dabei nach Art der Störstelle. Exzitonen, die an einen neutralen Donator (neutralen Akzeptor) gebunden sind, werden als DX (AX) bezeichnet, siehe Abb. 2.4. Sind die Störstellen zusätzlich ionisiert, erhalten sie das entsprechende Vorzeichen ( $D^+X$ ,  $A^-X$ ). Ebenso können Defekte Energieniveaus erzeugen, die sehr tief in der Bandlücke liegen

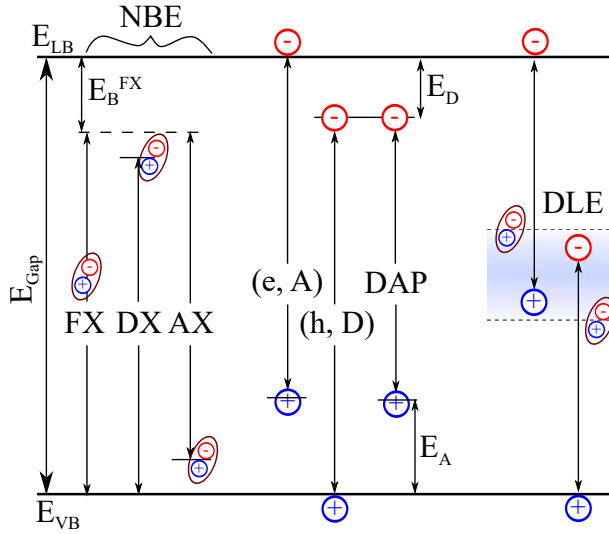


Abb. 2.4: Übersicht der Zerfallsmöglichkeiten freier und gebundener Exzitonen und freier Ladungsträger im Halbleiter. Die bandkannennahe Emission (NBE) setzt sich aus der Emission von freien Exzitonen (FX) und von Donator- (DX) und Akzeptor-gebundenen Exzitonen (AX) zusammen. Tiefe Störstellen erzeugen die sogenannte Defektlumineszenz (DLE). Übergänge bei denen freie Ladungsträger beteiligt sind (DAP, (h,D) und (e,A)) liegen energetisch zwischen der NBE und der DLE.

und somit energetisch weit von der Valenz- und Leitungsbandkante entfernt sind, siehe Abb. 2.4. Die mit solchen tiefen Defekten verbundene Emission ist als Defektlumineszenz (engl.: *Deep Level Emission* – DLE) bekannt. Abbildung 2.5(a) zeigt beispielhaft das PL-Spektrum eines ZnO-Mikrodrahts bei Raumtemperatur. Dieses lässt sich eindeutig in die zwei charakteristischen Emissionsbereiche unterteilen: bandkannennahe Emission (NBE, violett) und Defektlumineszenz (DLE, grün). Die NBE ist bei Raumtemperatur von der Emission freier Exzitonen dominiert.

Aufgrund der hohen Bindungsenergie können sich auch Ladungsträger an tiefen Störstellen binden. Zur Rekombination stehen nun verschiedene Kanäle zur Verfügung. Im Fall eines gebundenen und eines freien Ladungsträgers kann es zur Rekombination eines donatorgebundenen Elektrons (akzeptorgebundenen Lochs) mit einem ungebundenen Loch (Elektron) kommen ((h,D), (e,A)). Die Photonenergie beträgt dann  $\hbar\omega = E_{\text{Gap}} - E_{\text{D,A}}^0$ , wobei  $E_{\text{D,A}}^0$  die Bindungsenergie des Elektrons (Lochs) an den Donator (Akzeptor) ist. Bei der Rekombination eines akzeptorgebundenen Lochs mit einem donatorgebundenen Elektron spricht man von einem Donator-Akzeptor-Paar (DAP) Übergang, siehe Abb. 2.4. Nähere Informationen zum DAP Übergang, insbesondere zur experimentellen Unterscheidbarkeit zu Übergängen an denen ungebundene Ladungsträger beteiligt sind, sind in Ref. [77] zu finden.

### Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz

Abbildung 2.5(b) zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Photolumineszenz (PL) eines ZnO-Einkristalls. Bei der Temperatur 4K wird eine Reihe von Emissionslinien beobachtet. Bei tiefen Temperaturen ist die Linienform der Übergänge hauptsächlich durch die kinetische Energie der beteiligten Teilchen bestimmt [71]. An flachen Störstellen gebundene Exzitonen weisen im Gegensatz zu freien Exzitonen kaum Impuls auf, wodurch sich bei deren Rekombination im Emissionsspektrum scharfe Linien ausbilden. Übergänge, bei denen ein oder zwei freie Ladungsträger beteiligt sind, weisen aufgrund deren

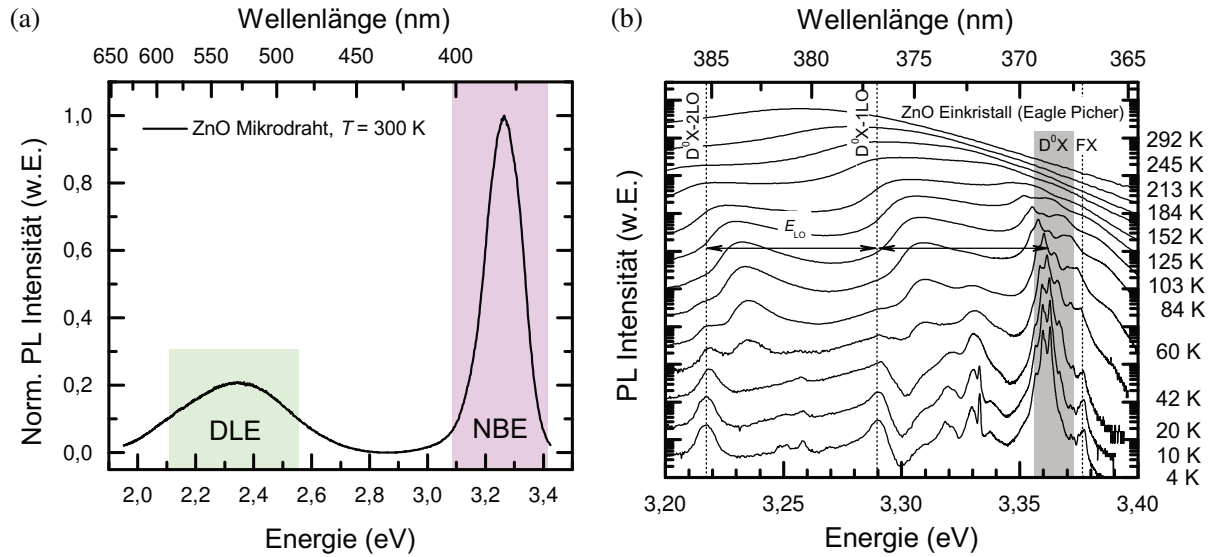


Abb. 2.5: (a) Das  $\mu$ -PL-Spektrum eines ZnO-Mikrodrahts bei Raumtemperatur zeigt die beiden für ZnO typischen Emissionsbanden: NBE (violett) im Bereich von 3,1 eV bis 3,35 eV und DLE (grün) im grünen Spektralbereich. (b) PL-Spektren eines ZnO-Einkristalls (Eagle Picher) im Temperaturbereich von 4 K bis Raumtemperatur [76]. Markiert sind das freie Exziton FX, die intensivste Bande von gebundenen Exzitonen  $D^0X$  sowie deren LO-Phononwiederholer.

kinetischer Energie, ähnlich wie das freie Exziton, eine starke spektrale Verbreiterung auf. Dies ist der Fall wenn ein freies Elektron (Loch) mit einem gebundenen Loch (e,A) (Elektron (h,D)) rekombiniert. Die Zuordnung der einzelnen Linien ist größtenteils in Ref. [56] erfolgt. Es ist zu erkennen, dass sich das Spektrum mit steigender Temperatur erheblich ändert. So nimmt die Intensität der gebundenen Exzitonen sukzessive ab, da deren Bindungsenergie an die Störstelle thermisch überwunden wird. Weiterhin steigt die kinetische Energie von gebundenen Exzitonen und Ladungsträgern, wodurch es zu einer Verbreiterung der Emissionslinien kommt. Diese stetige Verbreiterung führt dazu, dass bei Raumtemperatur nur noch eine einzige breite Lumineszenzbande zu erkennen ist. Zusätzlich kommt es mit steigender Temperatur zu einer stetigen Rotverschiebung der Emissionslinien. Diese Beobachtung lässt sich damit begründen, dass die Bandlückenenergie  $E_{\text{Gap}}$  eines Halbleiters eine starke Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Dies hat nach Gl. 2.1 durch die Kopplung der Exzitonen an die Bandlücke direkten Einfluss auf deren Emissionsenergie. Im Fall der meisten Halbleiter verursacht eine Temperaturerhöhung eine Verringerung von  $E_{\text{Gap}}$ .

Die resultierende Energieverschiebung und die Änderung der Gitterparameter wird dabei hauptsächlich durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung hervorgerufen. Der Einfluss der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die Bandlückenenergie kann mithilfe des semiempirischen Bose-Einstein-Modells angenähert werden. Mit diesem Modell ist

die temperaturabhängige Bandlückenenergie [78] bestimmt durch:

$$E_{\text{Gap}}^{\text{BE}}(T) = E_{\text{Gap}}(0\text{K}) - \frac{\alpha_{\text{BE}}\Theta_{\text{BE}}}{\exp(\Theta_{\text{BE}}/T) - 1}. \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\alpha_{\text{BE}}$  eine Kopplungskonstante und  $k_{\text{B}}\Theta_{\text{BE}}$  eine typische Phonon-Energie. Berichtete Parameter für ZnO-Einkristalle sind in Ref.[79] aufgelistet (Parameterbereich von  $\alpha_{\text{BE}} = (0,31 \pm 0,06) \text{ meV/K}$  und  $\Theta_{\text{BE}} = 220 \pm 20 \text{ K}$ ).

### Wechselwirkung mit Phononen

Durch das vorhandene Dipolmoment wechselwirken Ladungsträger und Exzitonen mit dem Kristallgitter von Halbleitern. Dadurch wird ein Teil der Rekombinationsenergie zur Generation eines oder mehrerer Phononen aufgewandt. Eine Übersicht der in ZnO bekannten Phonondispersionen findet sich in den Referenzen [53] und [80]. Diese lassen sich verschiedenen akustischen und optischen Zweigen zuordnen, welche nochmals in longitudinale und transversale Phononenzustände unterteilt werden. Die stärkste Kopplung mit Exzitonen findet für longitudinal optische (LO) Phononen statt, da hier aufgrund des entgegengesetzt schwingenden Atomgitters ein großes Dipolmoment entsteht. Das am stärksten besetzte LO-Phonon in ZnO besitzt am  $\Gamma$ -Punkt eine Energie von 72 meV [81]. Eine Übersicht der experimentell bestimmten Phonondispersion von CuI ist in Ref. [82] gegeben. Die Energie der LO (TO)-Phononen von CuI ist am  $\Gamma$ -Punkt bei Raumtemperatur gegeben durch 19,7 meV (15,6 meV). Die Wechselwirkung mit Phononen führt dazu, dass im Lumineszenzspektrum äquidistante Wiederholer verschiedener Übergänge auftreten, wobei deren Differenzenergie der Phononenergie entspricht. Beispielhaft sind die Phononwiederholer der intensiven  $\text{D}^0\text{X}$ -Linie von ZnO in Abb. 2.5(b) markiert. In Abb. 2.4(c) ist der Wechselwirkungsprozess zwischen Exziton-Polaritonen und Phononen dargestellt. Der Streuprozess bringt das Exziton-Polariton unter Energie- und Impulserhaltung auf den photonischen Teil des LPB, was zur strahlenden Rekombination führt.

### 2.2.2 Hohe Anregungsdichte

Die bisher vorgestellten Effekte und die zugehörigen Lumineszenzeigenschaften werden für den Fall niedriger Anregungsdichten beobachtet. Dabei ist die Elektron-Loch-Paar-Dichte so gering, dass die Wechselwirkung unter den Exzitonen vernachlässigt werden kann. Im Fall niedriger Anregungsdichte ist die Halbleiterlumineszenz geprägt durch den Zerfall von freien und Störstellen-gebundenen Exzitonen. Solange keine Sättigungseffekte auftreten, skaliert deren Emissionsintensität in diesem Anregungsdichtebereich linear mit der Anregungsdichte. Im folgenden Abschnitt werden Effekte diskutiert, die mit steigender Elektron-Loch-Paar-Dichte an Bedeutung gewinnen und die stimulierte Emission

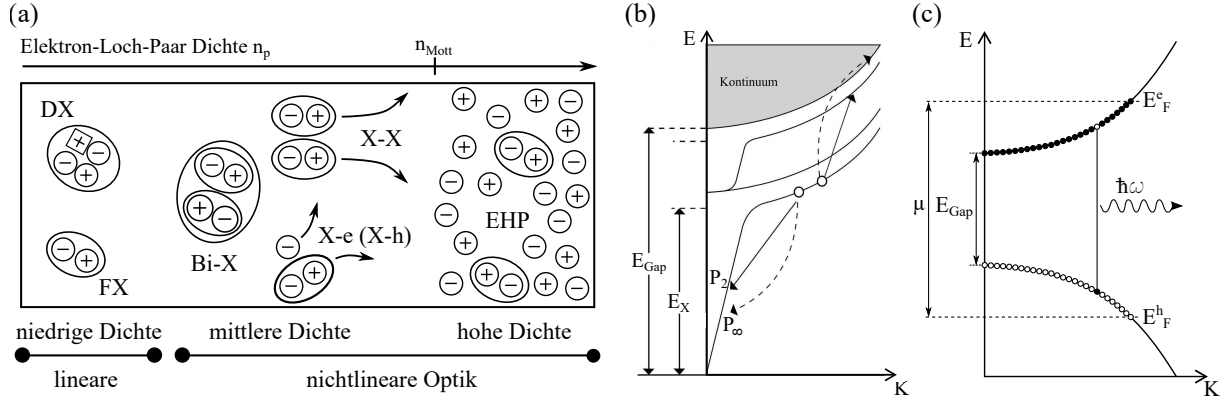


Abb. 2.6: (a) Darstellung der möglichen Wechselwirkungen von Exzitonen und freien Ladungsträgern für steigende Elektron-Loch-Paar-Dichte, nach [69]. Die Pfeile veranschaulichen die Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Ladungsträgern. (b) Darstellung der Exziton-Exziton-Streuung im mittleren Anregungsbereich, wobei ein Streupartner in den UPB gestreut wird und der andere Streupartner strahlend zerfällt, aus [69]. (c) Für hohe Elektron-Loch-Paar-Dichten sind Valenz- und Leitungsband bis zum Quasiferminiveau  $E_F^h$  ( $E_F^e$ ) mit Löchern (Elektronen) besetzt, wodurch ein modifiziertes chemisches Potential  $\mu = E_F^e - E_F^h$  entsteht, nach [69].

dominieren und somit Grundlage für die Laseremission von Halbleiterstrukturen sind. Diese sind für verschiedene Elektron-Loch-Paar-Dichten in Abb. 2.6(a) skizziert.

### Biexzitonen

Im Bereich mittlerer Elektron-Loch-Paar-Dichte ist die Exzitondichte so hoch, dass es zur Wechselwirkung zwischen Exzitonen kommt und deshalb nichtlineare Effekte auftreten. In diesem Anregungsbereich können Exzitonen in guter Näherung noch als separate Quasiteilchen betrachtet werden. Analog zum Wasserstoffmolekül  $H_2$  kann es aufgrund von Dipolwechselwirkung zur Bindung zwischen zwei Exzitonen kommen. Dieser gebundene Zustand wird als Biexziton bezeichnet und ruft im Lumineszenzspektrum die sog. M-Bande hervor [83]. Für ZnO ist die Bindungsenergie mit ca. 15 meV sehr klein, sodass die M-Bande vorwiegend bei tiefen Temperaturen beobachtet werden kann.

### Exziton-Exziton-Streuung

Weiterhin treten bei mittlerer Elektron-Loch-Paar-Dichte vermehrt Streuprozesse zwischen Exzitonen auf. Abhängig vom Abstand der beteiligten Exzitonen voneinander, können diese Streuprozesse elastisch oder inelastisch ablaufen. Im Fall von elastischen Streuprozessen kommt es zu einer zusätzlichen homogenen Verbreiterung der Emissionsbande [69]. Beim inelastischen Streuprozess wird ein Streupartner vom unteren in den oberen Polaritonen-zweig zu größerem Impuls und größerer Energie angeregt, wobei das andere Exziton auf den photonischen Bereich des unteren Zweigs gestreut wird und deshalb strahlend zerfällt. Dieser Prozess ist in Abb. 2.6(b) schematisch dargestellt. Die



Rekombination des in den unteren Zweig gestreuten Exzitons führt zu Emissionslinien mit den Photonenenergien

$$E_{P_m} = E_{\text{Gap}}(T) - E_X \left( 2 - \frac{1}{m^2} \right) - \frac{3}{2} k_B T . \quad (2.3)$$

Dabei ist  $E_{\text{Gap}}$  die Bandlückenenergie,  $E_X$  die Exzitonbindungsenergie und  $m = 1, \dots, \infty$  gibt den Zustand des angeregten Exzitons nach der Streuung an [71]. Diese Emission ist als P-Bande bekannt und ist bei tiefen Temperaturen für ZnO im Energiebereich von  $(3,318 - 3,378)$  eV und für CuI im Energiebereich von  $(3,00 - 3,025)$  eV zu erwarten. Da die Wahrscheinlichkeit für die Exzitonstreuung überlinear mit steigender Elektron-Loch-Paar-Dichte ansteigt, wächst die Intensität der P-Bande in etwa quadratisch mit der Anregungsdichte [84].

### Exziton-Ladungsträger-Streuung

Bei höheren Temperaturen ( $T > 70$  K) ist ein Teil der Exzitonen thermisch dissoziiert. Daher kann es zu Streuprozessen zwischen Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher) und Exzitonen kommen. Das involvierte Exziton ( $n = 1$ ) wird dabei unter Energie- und Impulserhaltung auf den photonartigen Bereich des unteren Polaritonzweigs gestreut und zerfällt strahlend, wohingegen der beteiligte Ladungsträger in einen angeregten Zustand im entsprechenden Band gestreut wird [85]. Es handelt sich bei diesem Prozess im Gegensatz zur Exziton-Exziton-Streuung (Dipol-Dipol) um eine Dipol-Monopol-Wechselwirkung. Charakteristisch für die spektral breite und unstrukturierte Emissionsbande ist, dass sie mit steigender Temperatur eine deutlich größere Energieverschiebung als die Bandlücke aufweist [85].

### Elektron-Loch-Plasma (EHP)

Mit weiter steigender Elektron-Loch-Paar-Dichte verringert sich der mittlere Abstand zwischen Exzitonen so weit, dass die Bindungskräfte der einzelnen Exzitonen abgeschirmt werden und sich diese folglich nicht mehr als gebundene Quasiteilchen betrachten lassen. Stattdessen ist eine Beschreibung von stark wechselwirkenden Ladungsträgern im sog. Elektron-Loch-Plasma (engl.: *electron hole plasma* – EHP) notwendig [86]. Die strahlende Rekombination dieser Elektronen und Löcher (siehe Abb. 2.6(c)) bildet die sog. EHP-Bande im Emissionsspektrum. Die kritische Elektron-Loch-Paar-Dichte, die zum Erreichen des EHP erforderlich ist, ist die Mottdichte  $n_{\text{Mott}}$ . Diese wird erreicht, wenn der mittlere Abstand zwischen zwei Elektron-Loch-Paaren in der Größenordnung des Exziton-Bohrradius  $a_B$  ist [71]:  $a_B^3 n_{\text{Mott}} \approx 1$ . Der für ZnO (CuI) berechnete Wert von  $1,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $3,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) überschätzt jedoch die tatsächlichen Wert. In der Literatur finden sich Werte für die Mottdichte von ZnO im Bereich von  $3 \times 10^{17} - 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [87–91]. Für CuI gibt es keinerlei Vergleichswerte. In Abschnitt 3 wird die Mottdichte temperaturabhängig mithilfe eines Vielteilchen-

modells bestimmt. Bei Raumtemperatur wurde damit für ZnO (CuI) ein Wert von  $n_{\text{Mott}} = 5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $n_{\text{Mott}} = 7,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) berechnet. Abbildung 2.6(c) zeigt das Banddiagramm eines hochangeregten Halbleiters mit den Quasiferminiveaus der Elektronen ( $E_F^e$ ) und Löcher ( $E_F^h$ ) und dem chemischen Potential  $\mu = E_F^e - E_F^h > E_{\text{Gap}}$ . Beim Überschreiten der Mottdichte kommt es zur Besetzung des Leitungsbandes (Valenzbandes) mit Elektronen (Löchern). Durch die Ausbildung des EHP kommt es zum Übergang vom Isolator-Zustand des Exzitonengases zum metallischen Zustand. Die hohe Dichte an Ladungsträgern führt zu einer generellen Veränderung der optischen Eigenschaften des Materials. Die wichtigsten hier relevanten Effekte sind zum einen die starke Veränderung des komplexen Brechungsindex im Spektralbereich der Exzitonresonanz und zum anderen die energetische Verschiebung der Bandlückenenergie  $E_{\text{Gap}}(n)$  (Bandlückenrenormierung) [71, 92]. Weiterhin erfahren die Exzitonen mit steigender Dichte (bereits deutlich unterhalb des Übergangsbereiches zum EHP) eine Reduzierung der Bindungsenergie. Diese wird jedoch durch die Bandlückenrenormierung kompensiert, sodass die Emissionsenergie des freien Exzitons näherungsweise konstant bleibt [92]. Mit steigender Anregungsdichte werden die Bänder immer weiter mit Ladungsträgern besetzt, was eine Vergrößerung des chemischen Potentials und folglich eine spektrale Verbreiterung der Emissionsbande  $\Delta E = \mu - E_{\text{Gap}}(n)$  zur Folge hat. Da die Bandlückenrenormierung gleichzeitig zu einer kleineren Bandlückenenergie führt, ist die spektrale Verbreiterung hauptsächlich auf der niederenergetischen Seite des Spektrums zu beobachten.

## 2.3 Nano- und Mikrostrukturen als Laser

In diesem Abschnitt werden die Bedingungen diskutiert, die erfüllt sein müssen, sodass einzelne Nano- und Mikrostrukturen als Laser agieren können. Insbesondere wird gezeigt, dass die mikroskopischen Strukturen aufgrund ihrer unterschiedlichen Geometrie verschiedene Resonatortypen darstellen. Je nach Resonatortyp treten verschiedene Verlustmechanismen durch Photon-Abstrahlung aus dem Resonator auf. Deren Höhe, sowie absorptionsbedingte Verluste, werden im Folgenden abgeschätzt, sodass Aussagen über die erforderliche Materialverstärkung getroffen werden können. Weiterhin wird ein multimodales Modell zur Beschreibung der Lasercharakteristik vorgestellt, um Informationen über Schwellwerte und den Einfluss spontaner Emission zu erlangen.

### Allgemeines zum Halbleiterlaser

Abbildung 2.7(a) zeigt die Komponenten eines optisch gepumpten Halbleiterlasers. Durch einen externen Pumpprozess wird der Halbleiter angeregt, sodass in diesem eine Besetzungsinversion entsteht. Der Halbleiter dient als aktives Medium des Lasers. Dieses ist von einem Resonator umgeben, der das propagierende Licht ins aktive Medium zurückreflektiert. Somit kann ein erzeugtes Photon mehrere Umläufe durch das aktive

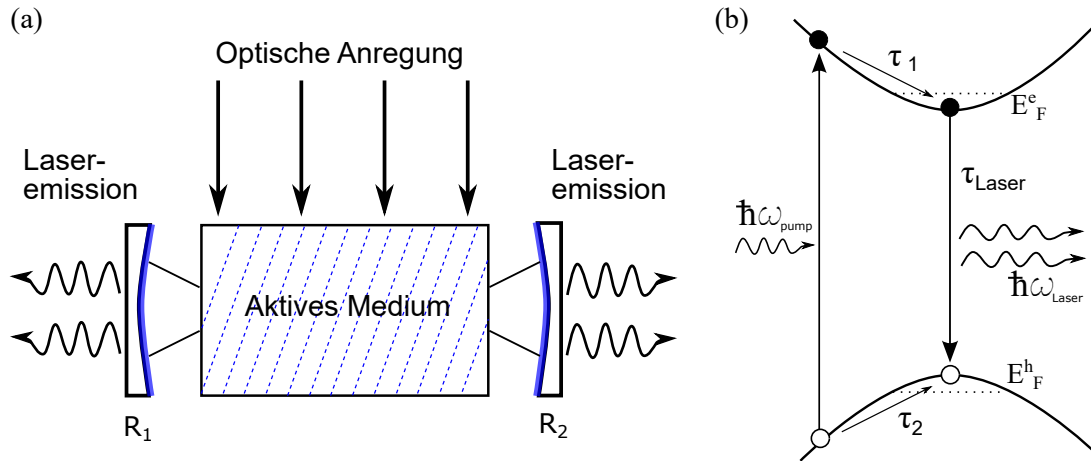


Abb. 2.7: (a) Darstellung des Grundaufbaus eines optisch gepumpten Lasers. Das aktive Medium ist in einer Kavität (mit den Spiegel-Reflektivitäten  $R_i$ ) eingebettet und wird optisch gepumpt. (b) Schema des Laserprozesses im hochangeregten Halbleiter mit der Pumpenergie  $\hbar\omega_{\text{pump}}$ , der Laserenergie  $\hbar\omega_{\text{Laser}}$ , den Quasiferminiveaus  $E_F^e$  und  $E_F^h$ , den schnellen Relaxationszeiten der Elektronen und Löcher  $\tau_1$  und  $\tau_2$  und der langsameren Relaxationszeit  $\tau_{\text{Laser}}$ .

Medium ausführen und so über stimulierte Emission weitere Photonen erzeugen. Falls mindestens eine Spiegelfläche mit geringerer Reflektivität ( $R < 1$ ) gewählt wird, tritt bei jedem Umlauf der erzeugten Photonen ein Teil von ihnen aus dem Resonator aus.

Im Gegensatz zu den diskreten atomaren Energieniveaus bei Gaslasern sind bei Halbleiterlasern kontinuierliche Energiebänder am Laserprozess beteiligt. In Abb. 2.7(b) ist der Laserprozess im zugehörigen Bandschema dargestellt. Ein Anregungsphoton erzeugt ein Elektron und ein Loch im Leitungs- bzw. Valenzband, welche mit der mittleren Relaxationszeit  $\tau_{1,2}$  innerhalb weniger Femtosekunden [93] zum jeweiligen Quasiferminiveau  $E_F^{e,h}$  relaxieren. Die Lebensdauer der Elektronen und Löcher am Leitungsbandminimum bzw. Valenzbandmaximum  $\tau_{\text{Laser}}$  ist groß im Vergleich zur Relaxationszeit  $\tau_{1,2}$ , sodass eine Besetzungsinversion möglich ist. Der Laserübergang findet direkt zwischen der Leitungsbandunterkante und der Valenzbandoberkante statt.

### Nano- und Mikrostrukturen als optische Resonatoren

Eine entscheidende Eigenschaft von Nano- und Mikrostrukturen ist, dass oft intrinsisch eine Resonatorgeometrie vorhanden ist. Propagiert Licht in solch einer Struktur, kommt es durch den Brechungsindexunterschied zwischen dem Halbleitermaterial und dem umgebenden Material (meist Luft,  $n_{\text{HL}} > n_{\text{Luft}}$ ) zur Reflexion eines Teils des Lichtfeldes. Je nach Strukturgeometrie kommt es zur Ausbildung unterschiedlicher Resonatormoden. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen verschiedenen Resonatortypen zugeordnet.

### Fabry-Pérot-Resonator

Zwei parallele Spiegel mit den Reflektivitäten  $R_1$  und  $R_2$  bilden einen Fabry-Pérot-Resonator. Die Resonanzen dieser Resonatorgeometrie werden als Fabry-Pérot-Moden (FPM) bezeichnet und bilden sich aus, wenn die Resonatorlänge  $L$  ein ganzzahliges Vielfaches der halben Lichtwellenlänge  $\lambda$  ist ( $L = N \cdot \frac{\lambda}{2}$ ). Die resultierenden Modenenergien folgen aus

$$E_{\text{FPM}} = \frac{hc}{2Ln} N, \quad (2.4)$$

wobei  $n$  der Brechungsindex und  $N$  die Modennummer ist. Dadurch entsteht ein Spektrum äquidistanter Moden mit dem Modenabstand  $\Delta E = hc/2Ln$ . Zu berücksichtigen ist dabei die Energieabhängigkeit des Brechungsindex  $dn/dE$ . Aus der Literatur ist bekannt, dass FPM die dominanten Moden in Nanodrähten und teilweise in tetrapod-förmigen Nanopartikeln sind. Weiterhin wurde von Dietrich [94] gezeigt, dass FPM in deformierten Mikrodrähten mit hinreichend großem Radius auftreten können. Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Ausbreitung von FPM (grün) in den hier untersuchten Nano- und Mikrostrukturen. Betrachtet man die Reflektivität des im Halbleiter propagierenden Lichts an der Halbleiter-Luft-Grenzfläche nach Fresnel [95]

$$R = \left| \frac{n_{\text{HL}} - n_{\text{Luft}}}{n_{\text{HL}} + n_{\text{Luft}}} \right|^2, \quad (2.5)$$

so zeigt sich, dass ein Großteil des Lichtfeldes nicht in den Resonator zurückgekoppelt wird, sondern an die Umgebung verloren geht. Für die Halbleiter ZnO und CuI findet man im Bereich der Bandlückenenergie Reflektivitäten im Bereich von ca. 0,1 – 0,2. Bei der Drähtlänge  $L = 10 \mu\text{m}$  und der Reflektivität der Endfacetten  $R = 0,1$  lassen sich die Reflexionsverluste abschätzen zu [95]

$$\alpha_R = \frac{1}{2L} \ln(1/R^2) \approx 2300 \text{ cm}^{-1} = 0,23 \mu\text{m}^{-1}. \quad (2.6)$$

### Whispering-Gallery-Resonator

Neben den zuvor diskutierten FPM bilden sich in hinreichend großen Strukturen (Drahtdurchmesser  $> 500 \text{ nm}$ , [37, 96]) sog. Whispering-Gallery-Moden (WGM) aus. In einem WGM-Resonator kommt es beim Umlauf des propagierenden Lichtfeldes zu mehrfacher Totalreflexion an den Grenzflächen des Resonators, sodass das Lichtfeld ohne signifikante Verluste im Resonator gehalten wird. Wie in Abb. 2.8(a) schematisch dargestellt ist, sind 6-fach-WGM in hexagonalen ZnO-Mikrodrähten die dominanten Moden. Die Weglänge des Lichts für einen Resonatorumlauf beträgt  $L_{6\text{-WGM}} = 6R_i$ , wobei  $R_i$  der innere Radius des Hexagons ist. Im Falle von dreieckigen Resonatoren bilden ausschließlich Dreiecksmoden geschlossene Pfade. Abbildung 2.8(c) zeigt die einfach- (3-WGM, rot) und die doppelt umlaufende Dreiecksmode ( $2 \times 3$ -WGM, blau) in einem dreieckigen Resonator.

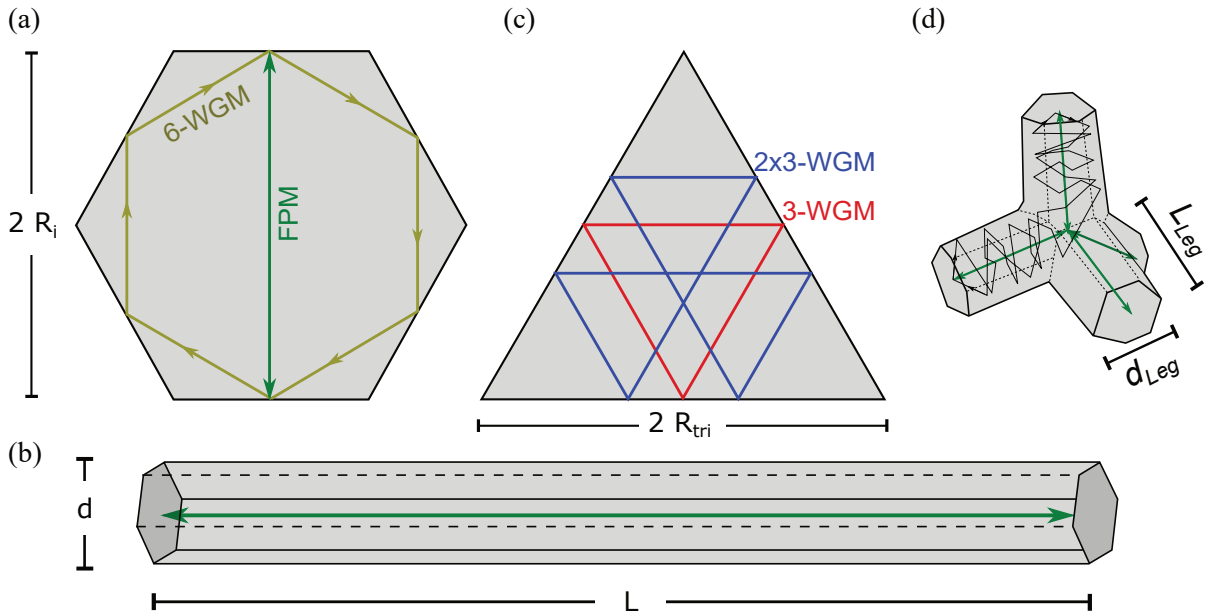


Abb. 2.8: Darstellung der hier behandelten Strukturtypen mit den entsprechenden resonanten Modenarten: (a) hexagonaler Mikrodraht mit Durchmesser  $2R_i$  als Resonator für hexagonale Whispering-Gallery-Moden (6-WGM) und Fabry-Pérot-Moden (FPM); (b) Nanodraht mit Durchmesser  $d$  und Länge  $L$  mit resonanten FPM; (c) dreieckiger Resonator mit äußerem Durchmesser  $2R_{tri}$  mit trigonalen Whispering-Gallery-Moden erster (3-WGM, rot) und zweiter ( $2 \times 3$ -WGM, blau) Ordnung; (d) tetrapod-förmiger Nanopartikel, mit FPM (grün) als Resonanzen der Einzelarme und zufälligen Mehrfachreflexionen, die sich über die gesamte Struktur erstrecken können (schwarz).

Die Weglänge des Lichts für einen Resonatorumlauf im Falle dieser Dreiecksmoden beträgt  $L_{3-WGM} = 3R_{tri}$  bzw.  $L_{2 \times 3-WGM} = 6R_{tri}$ , wobei  $R_{tri}$  der äußere Radius des dreieckigen Resonators ist.

Bei jeder Totalreflexion kommt es zu einem polarisationsabhängigen Phasensprung, der aus den Fresnelgleichungen für parallel- ( $\vec{E} \parallel \vec{c}$ , pc) und senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls ( $\vec{E} \perp \vec{c}$ , sc) polarisierte Moden bestimmt wird zu

$$\tan \frac{\delta_{pc}}{2} = \frac{\sqrt{\sin^2 \phi - (n_2/n)^2}}{(n_2/n)^2 \cos \phi} \quad (2.7)$$

$$\tan \frac{\delta_{sc}}{2} = \frac{\sqrt{\sin^2 \phi - (n_2/n)^2}}{\cos \phi}. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $\phi$  der Einfallswinkel des Lichtfeldes auf die Grenzfläche Halbleiter/Umgebungsmedium,  $n_2$  der Brechungsindex des Umgebungsmaterials (oft Luft:  $n_2 = 1$ ) und  $n$  der Brechungsindex des Halbleitermaterials. Der Einfallswinkel  $\phi$  hat einen Wert von  $60^\circ$  für hexagonale WGM und  $30^\circ$  für dreieckige WGM. Damit beträgt der

Phasensprung für die jeweiligen Modentypen:

$$6\text{-WGM: } \delta_{\text{pc}} = 2 \arctan \left( n \sqrt{3n^2 - 4} \right), \delta_{\text{sc}} = 2 \arctan \left( \frac{1}{n} \sqrt{3n^2 - 4} \right) \quad (2.9)$$

$$3\text{-WGM: } \delta_{\text{pc}} = 2 \arctan \left( n \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right), \delta_{\text{sc}} = 2 \arctan \left( \frac{1}{n} \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right). \quad (2.10)$$

Unter Berücksichtigung der Phasensprünge, die während eines Resonatorumlafs auftreten und unter Betrachtung der Ausbreitung ebener Wellen findet man für die jeweiligen Modenenergien der resonanten WGM:

$$E_{6\text{-WGM}} = \frac{hc}{6nR_i} \left( N + \frac{6}{\pi} \arctan \left[ \kappa \sqrt{3n^2 - 4} \right] \right) \quad (2.11)$$

$$E_{3\text{-WGM}} = \frac{hc}{3nR_{\text{tri}}} \left( N + \frac{3}{\pi} \arctan \left[ \kappa \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right] \right) \quad (2.12)$$

$$E_{2 \times 3\text{-WGM}} = \frac{hc}{6nR_{\text{tri}}} \left( N + \frac{6}{\pi} \arctan \left[ \kappa \sqrt{\frac{n^2 - 4}{3}} \right] \right). \quad (2.13)$$

Dabei ist  $n$  der Brechungsindex des Halbleiters,  $R_i$  der innere Radius des hexagonalen Resonators,  $R_{\text{tri}}$  der äußere Radius des dreieckigen Resonators,  $N$  die Modenzahl und  $\kappa$  ein polarisationsabhängiger Parameter, der im Falle von sc-Polarisation den Wert  $\kappa = n$  und für pc-Polarisation den Wert  $\kappa = 1/n$  annimmt.

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten FPM erfolgen die Reflexionen der WGM an den Grenzflächen durch Totalreflexion. Dadurch sind die reinen Reflexionsverluste im Fall des WGM-Resonators stark reduziert und man erwartet einen niedrigeren Laserschwellwert. Es existieren jedoch signifikante Verlustmechanismen in solchen Resonatoren. Diese führen zur Linienverbreiterung  $\Gamma$  der resonanten Moden. Die dominierenden Verlustmechanismen in hexagonalen WGM-Resonatoren wurden von Wiersig in Ref. [97] vorgestellt. Demnach koppelt das Licht aufgrund zweier Welleneffekte, der Existenz von Grenzwellen und der pseudointegrablen Dynamik, vorwiegend an den Ecken des polygonen Resonators aus. Die beiden Effekte sind in Abb. 2.9(a) dargestellt. Nach Wiersig [97] können die Modenverluste in einem hexagonalen Resonator abgeschätzt werden durch

$$\text{Im}(kR)\text{Re}(kR) = f(n) = f_{\text{GW}}(n) + f_{\text{PI}}(n), \quad (2.14)$$

wobei  $f_{\text{GW}}(n)$  und  $f_{\text{PI}}(n)$  die brechungsindexabhängigen Beiträge der Grenzwellenverluste (GW) bzw. der pseudointegrablen Dynamik (PI) sind.

Die Verluste durch Grenzwellen sind damit zu erklären, dass bei jeder Totalreflexion an den Resonatorgrenzflächen eine exponentiell abklingende Welle, die sog. Grenzwellen, im Umgebungsmedium (geringerer Brechungsindex) existiert. Trifft diese Grenzwellen auf eine

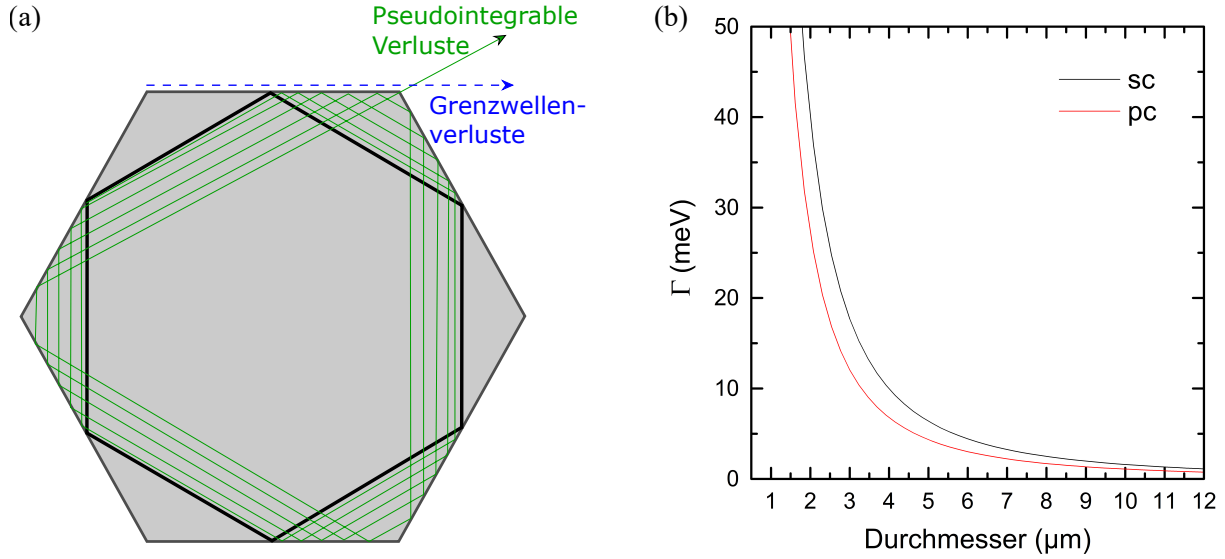


Abb. 2.9: (a) Darstellung der Strahlenverläufe im hexagonalen Resonator. Die dicke schwarze Linie kennzeichnet langlebige WGM mit festem Auftreffwinkel  $\Theta = 60^\circ$ . Der grüne Verlauf stellt einen Strahl mit leicht verändertem Winkel  $\Theta \neq 60^\circ$  dar, der an der Ecke des Hexagons austritt (pseudointegrable Dynamik). Der blaue Pfeil kennzeichnet die Grenzwellenverluste. (b) Linienverbreiterung der WGM im hexagonalen Mikrodraht nach Gl. 2.17 als Funktion des Drahtdurchmessers (berechnet für  $\lambda = 500 \text{ nm}$  und  $n = 2,05$ ).

Ecke des hexagonalen Resonators, wird an dieser Unstetigkeit der Grenzfläche ein Teil des Lichtfeldes in das umgebende Medium abgestrahlt [98]. Nach Wiersig [97] erhält man für die Grenzwellenverluste

$$f_{\text{GW}}(n) = -\frac{3n^2}{8(n^2 - 1)\sqrt{3n^2/4 - 1}}. \quad (2.15)$$

Die pseudointegrablen Verluste entstehen dadurch, dass Anteile des Lichtfelds nicht exakt unter einem Winkel von  $60^\circ$  auf die Grenzfläche treffen. Nach mehreren Umläufen im Hexagon erreicht das Lichtfeld eine Ecke, wo ein Großteil durch Beugung ausgekoppelt wird. Die resultierenden Verluste durch pseudointegrable Dynamik wurden von Wiersig [97] bestimmt zu

$$f_{\text{PI}}(n) = -\frac{2\pi}{3} \frac{\delta_{\text{tot}}}{n^2}, \quad (2.16)$$

wobei  $\delta_{\text{tot}}$  die gesamte Phasenverschiebung pro Umlauf ist. Die Linienverbreiterung der WGM wird bestimmt unter Ausnutzung der Heisenberg'schen Unschärferelation und der Annahme, dass die Intensität der WGM mit  $I \sim \exp\{2\text{Im}(\omega)t\}$  abklingt, durch [97]:

$$\Gamma = \frac{hc}{4\pi^2 R^2} \lambda f(n). \quad (2.17)$$

In Abb. 2.9(b) ist die Linienverbreiterung  $\Gamma$  in Abhängigkeit des Mikrodrahtdurchmessers  $R$  für eine Wellenlänge von  $\lambda = 500 \text{ nm}$  und einem Brechungsindex von  $n = 2,05$

dargestellt. Für pc-polarisierte Moden ist eine geringere Linienbreite zu erwarten als für sc-polarisierte Moden. Mit steigendem Durchmesser nimmt die Linienverbreiterung der WGM stark ab, sodass die WGM dickerer Mikrodrähte deutlich schmäler sind als diejenigen dünnerer Drähte. Die spektrale Auflösung des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers mit Gittern mit 300, 600 und 2400 Strichen/mm beträgt ca. 2,8 meV, 1,2 meV bzw. 0,6 meV. Daher können die spektral scharfen WGM dicker Mikrodrähte ( $\varnothing > 12 \mu\text{m}$ ) mithilfe des hier verwendeten Aufbaus nicht hinreichend aufgelöst werden. Weiterhin ist das diskutierte Modell nicht für beliebig kleine Drahtdurchmesser gültig, da für zu kleine Durchmesser ( $\varnothing \lesssim 2 \mu\text{m}$ ) der Ansatz Ebener-Wellen nicht mehr gilt.

### Prinzip des Random-Lasers

In einem Random-Laser findet die Rückkopplung des Lichts in einem stark ungeordneten Medium statt. Vor allem für Pulver, bestehend aus ungeordneten Nanopartikeln, gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen zum Laserprozess [99, 100]. Anschaulich durchläuft das Licht dabei in einem Volumen, welches mit zufällig angeordneten streuenden Elementen ausgefüllt ist, einen sog. "Random Walk". Dabei erfährt das Licht nach jedem Streueignis eine zufällige Richtungsänderung. Eine detaillierte Beschreibung dieses Konzepts ist in Ref. [101] gegeben. Ein entscheidendes Kriterium zur Identifizierung von Random-Laseremission ist die Vielzahl der auftretenden Laserlinien, die in ihrer Intensität starken Fluktuationen unterliegen. Dies ist mit den zufälligen Streupfaden zu begründen.

In der Literatur wurde Random-Laseremission an polykristallinen Dünnschichten [102, 103], Ensembles von Nanopartikeln [104, 105] und Nanodrähten [23, 106] nachgewiesen. Bei Untersuchungen an einzelnen Nanostrukturen wurde jedoch stets die Reflexion an den Endfacetten als Rückkopplungsmechanismus beobachtet [22, 107]. Abbildung 2.8(d) zeigt den Verlauf eines zufälligen Lichtpfads in einer tetrapod-förmigen Nanostruktur. In Abschnitt 5.4 wird jedoch gezeigt, dass auch bei den hier untersuchten Tetrapods keine Random-Laseremission vorliegt.

### Verstärkung in II-VI- und I-VII-Halbleitern

Bei der Propagation von Licht durch einen Halbleiterkristall nimmt dessen Intensität  $I(E, l)$  nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell mit der zurückgelegten Strecke  $l$  ab

$$I(E, l) = I_0 \cdot e^{-\alpha(E)l}. \quad (2.18)$$

Dabei ist  $I_0$  die Ausgangsintensität des Lichtfeldes und  $\alpha(E)$  der energieabhängige Absorptionskoeffizient. Im Fall eines hochangeregten Halbleiters kann der Absorptionskoeffizient negative Werte annehmen, sodass das Licht im Material durch stimulierte Emission verstärkt wird ( $g(E) = -\alpha(E)$ ). Die Funktion  $g(E)$  beschreibt die Materialverstärkung und ist daher eine fundamentale Eigenschaft des Halbleiters. Im folgenden Kapitel 3 wird



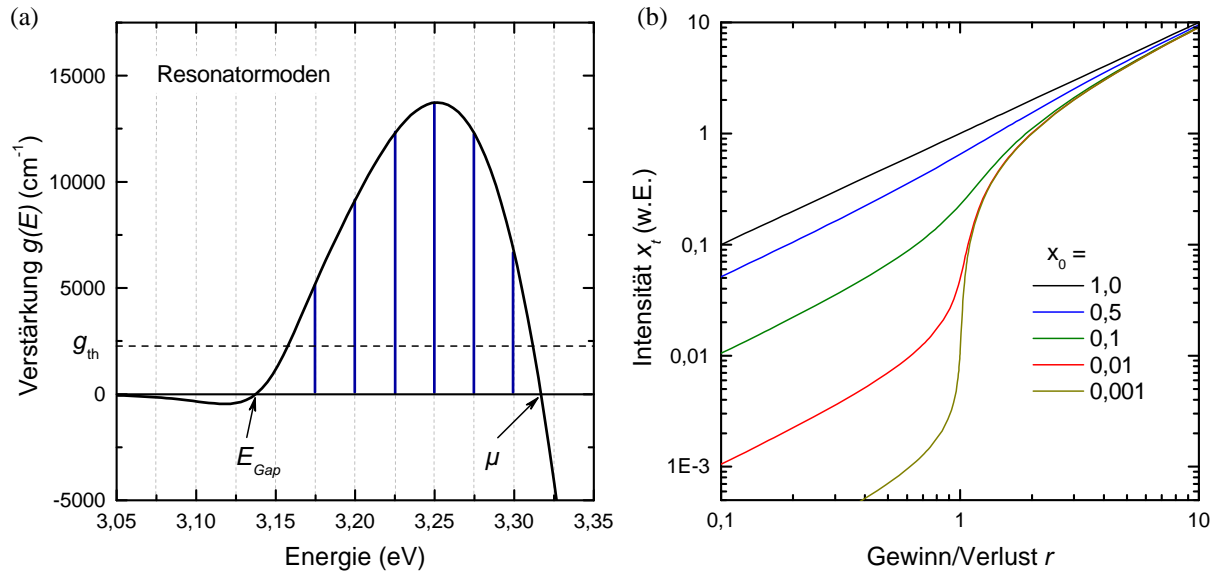


Abb. 2.10: (a) Berechneter Verlauf des Verstärkungsprofils eines Elektron-Loch-Plasmas von ZnO für eine Ladungsträgerdichte von  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (siehe Kapitel 3 für Details zur Berechnung). Verstärkung tritt im Energiebereich von  $E_{\text{Gap}} < E < \mu$  auf. Resonatormoden sind als gestrichelte graue Linien dargestellt. Es werden nur solche Resonatormoden verstärkt, an deren Energie der Verstärkungswert größer als die Schwellverstärkung  $g_{\text{th}}$  ist (dargestellt als blaue Linien). Beachte, dass die Energieabhängigkeit von  $g_{\text{th}}$  in dieser Darstellung vernachlässigt wurde. (b) Doppellogarithmische Darstellung der nach Gl. 2.21 berechneten Gesamtintensität  $x_t$  in Abhängigkeit des Verstärkungs- zu Verlust-Verhältnisses  $r$ . Niedrige Werte von  $x_0$  haben dabei zur Folge, dass die Emissionskennlinie einen stärker ausgeprägten S-förmigen Verlauf aufweist.

gezeigt, dass  $g(E)$  eine starke Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte im Halbleiter nach dessen Hochanregung aufweist. Je höher die Ladungsträgerdichte ist, desto größer ist der Energiebereich, in dem Verstärkung auftritt und umso größer ist der maximal erzielbare Verstärkungswert. Abbildung 2.10(a) zeigt beispielhaft für ZnO den Verlauf des Verstärkungsprofils  $g(E)$ , wobei im Energiebereich von  $E_{\text{Gap}} < E < \mu$  Verstärkung auftritt. Dieser Verlauf wurde nach der im folgenden Kapitel 3 vorgestellten Theorie für eine Ladungsträgerdichte von  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  berechnet. Es werden alle diejenigen Resonatormoden verstärkt, die spektral in demjenigen Bereich liegen, in dem der Verstärkungswert über der Schwellverstärkung  $g_{\text{th}}(E)$  liegt (blaue Linien in Abb. 2.10(a)). Unterhalb der (renormierten) Bandlückenenergie  $E_{\text{Gap}}$  tritt nur in geringem Maße Absorption auf. Oberhalb der Energie  $\mu$  tritt hingegen starke Absorption auf, da hier weitere Elektron- und Lochzustände besetzt werden können. Die erzielbaren Verstärkungswerte bis zu  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [87] bei typischen Ladungsträgerdichten unter Hochanregung zeigen, dass der Laserprozess in ZnO vorwiegend durch Verstärkung im EHP verursacht wird. Weitere mögliche Verstärkungsmechanismen sind die im vorherigen Abschnitt diskutierten Streuprozesse: Exziton-Exziton-, Exziton-Phonon- und Exziton-Ladungsträger-Streuung. Diese weisen jedoch deutlich niedrigere Verstärkungswerte mit  $g_{\text{X-X}} \approx (100 - 300) \text{ cm}^{-1}$  [108]

bzw.  $g_{\text{X-LO}} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$  [85] auf. Zur Beobachtung dieser Prozesse sind daher eine außerordentlich hohe Resonatorgüte und meist tiefe Probentemperaturen erforderlich [109].

Bei der Betrachtung der Verstärkung einzelner Moden in einem Nano- oder Mikroresonator ist zusätzlich der räumliche Überlapp zwischen der Mode und dem aktiven Material zu beachten. Der modale Einschlussfaktor  $\Gamma_{\text{Mod}} \in [0,1]$  trägt dem modalen Überlapp Rechnung

$$g_{\text{Mod}}(E) = \Gamma_{\text{Mod}} \cdot g(E). \quad (2.19)$$

Die Verstärkung einer Mode kann daher nur stattfinden, wenn die modale Verstärkung  $g_{\text{Mod}}(E)$  die Verluste pro Resonatorumlauf kompensiert und die Schwellverstärkung  $g_{\text{th}}(E)$  übersteigt

$$g_{\text{Mod}}(E) > g_{\text{th}}(E) = \alpha(E) + \alpha_{\text{W}}(E) + \alpha_{\text{R}}(E). \quad (2.20)$$

Dabei beschreiben  $\alpha(E)$ ,  $\alpha_{\text{W}}$  und  $\alpha_{\text{R}}$  die auftretenden Verluste durch Absorption bzw. Streuung, Wellenleitungsverluste und die reflexionsbedingten Verluste nach Gl. 2.6. Es werden daher nur solche Resonatormoden verstärkt, deren Verstärkungswert über der Schwellverstärkung  $g_{\text{th}}(E)$  liegt. Dies ist schematisch in Abb. 2.10(a) dargestellt.

### Modell zur Beschreibung der Lasercharakteristik

In Abschnitt 2.2 wurden bereits Prozesse wie die Biexziton-Streuung, Exziton-Exziton-Streuung und Exziton-Ladungsträger-Streuung vorgestellt, die Verstärkung im Halbleiter hervorrufen können. Bei all diesen Prozessen existiert ein überlinearer Anstieg der Emissionsintensität mit steigender Anregungsintensität. Jedoch impliziert diese nicht-lineare Emissionskennlinie nicht notwendigerweise das Auftreten von Laseroszillationen. Um anhand einer anregungsdichteabhängigen Intensitätsmessung an einer Nano- bzw. Mikrostruktur eindeutig nachweisen zu können, ob Laseremission vorliegt, wird ein von Casperson 1975 eingeführtes Modell genutzt [110]. Dieses beschreibt die Prozesse im Resonator als multimodales System, bei dem eine Vielzahl an Moden um die vorhandene Materialverstärkung konkurriert. Die Gesamtintensität  $x_{\text{t}}$  der konkurrierenden Moden im Resonator ist direkt proportional zur integrierten Emissionsintensität und beim Auftreffen auf die Resonatorspiegel gegeben durch

$$x_{\text{t}} = \frac{r(1+x)^{-1}x_0}{\sqrt{1-r(1+x)^{-1}}}. \quad (2.21)$$

Dabei ist  $r$  das Verhältnis von Verstärkung zu Verlust pro Resonatorumlauf und  $x_0$  gibt den Anteil der spontanen Emission in der Laseremission an. Der Parameter  $x$  wird für

jedes  $r$  implizit aus Gl. 2.22 bestimmt:

$$x = x_0 \cdot \left[ \sqrt{\frac{1+x}{1+x-r}} - 1 \right]. \quad (2.22)$$

Dieser Zusammenhang ist nur unter der Annahme gültig, dass der energetische Abstand der Resonatormoden klein gegenüber der Breite des Verstärkungsprofils ist. Dies trifft für Nano- und Mikrostrukturlaser mit einer Modenbreite von  $(2 - 10)$  meV (siehe Kapitel 5.4) und einer Breite des Verstärkungsprofils von ca.  $(100 - 200)$  meV zu.

Abbildung 2.10(b) zeigt die Gesamtintensität  $x_t$  in Abhängigkeit des Verhältnisses aus Verstärkung zu Verlust  $r$  für verschiedene  $x_0$  im Bereich von  $0,01 - 1$ . Für den Fall  $x_0 \approx 1$  skaliert die Emissionsintensität linear mit  $r$ . Dies entspricht dem Fall, dass die Lasermoden ausschließlich durch spontane Emission verstärkt werden. Es kann daher für lichtemittierende Systeme, die ein  $x_0 \approx 1$  aufweisen, nicht eindeutig anhand einer Emissionskennlinie festgestellt werden, ob diese im Laserregime sind. Dazu werden typischerweise  $g^2$ -Korrelationsmessungen durchgeführt [111, 112]. Eine Reduzierung von  $x_0$  führt dazu, dass die Emissionskennlinie (siehe doppellogarithmischen Darstellung in Abb. 2.10(b)) einen stärkeren S-förmigen Verlauf aufweist. Der stärkste überlineare Anstieg findet dabei am Laserschwelwert  $r = 1$  statt.

Für den Fall der hier untersuchten Halbleiterstrukturen findet man bei Raumtemperatur Werte von  $x_0 = 0,001 - 0,015$  und erhöhte Werte von  $x_0 = 0,02 - 0,15$  bei kryogenen Temperaturen.

### **Einfluss des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses auf die optischen Eigenschaften von Nanostrukturen**

Nano- und Mikrostrukturen besitzen ein mit kleiner werdender Abmessung größer werdendes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Damit nimmt der Einfluss der Oberfläche, der gegeben ist durch veränderte Bindungslängen, Fehlstellen, Versetzungen oder Fremdatome [113, 114], im Vergleich zum Volumenmaterial zu. Elektronische Confinement-Effekte können aufgrund der Größe der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiter-Nano- und Mikrostrukturen vernachlässigt werden. Aus elektronischer Sicht verhalten sich diese Strukturen wie Volumenmaterial. Trotzdem gibt es bei den optischen Eigenschaften wegen des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses bei Nanostrukturen signifikante Unterschiede im Vergleich zum Volumenmaterial [113, 115]. Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses haben oberflächennahe Zustände, an denen Exzitonen lokalisiert sein können (surface excitons, SX), einen deutlich größeren Einfluss als bei Volumenmaterial. Im Fall von ZnO ist dieser Effekt bereits eingehend studiert worden. Im Emissionsspektrum von ZnO kann die Rekombination der SX ca. 10 meV rotverschoben vom freien Exziton (FX) beobachtet werden [113, 116]. Der Einfluss der Oberflächeneffekte wird besonders bei Nanodrähten mit Durchmessern  $\varnothing < 100$  nm deutlich. Hier

dominiert die SX-Emission das Emissionsspektrum [117–119]. Die veränderten optischen Eigenschaften resultieren aus dem Fermilevel-Pinning an der Oberfläche des intrinsisch n-Typ dotierten ZnO-Nanodrahts. Dadurch kommt es zu Verbiegungen von Valenz- und Leitungsband zu höheren Energien [120]. Daher können Löcher an der Oberfläche in tiefe Zustände im Nanodrahtvolumen tunneln und bspw. Defektlumineszenz hervorrufen. Eine Passivierung der Nanodrahtoberfläche mit Dielektrika oder Polymeren verringert die Bandverbiegung und reduziert so die Tunnelrate der Löcher in Defektzustände, wohingegen die Emission der oberflächennahen Exzitonen verstärkt wird [121, 122]. Wegen der kurzen Abklingzeit der SX-Emission von ca. 60 ps zogen Travnikov *et al.* [116] den Schluss, dass der dominante Rekombinationsmechanismus der SX wahrscheinlich der Auger-Prozess ist. Shalish *et al.* [123] konnten anhand von PL-Messungen an verschiedenen großen Nanostrukturen zeigen, dass der Anteil der Oberflächenlumineszenz zur gesamten PL-Intensität mit kleiner werdendem Durchmesser zunimmt. Für das Material CuI ist der Einfluss der Oberfläche auf die Emissionseigenschaften von Nano- und Mikrostrukturen noch unbekannt.

## 2.4 Dynamik des Hochanregungsprozesses

### Abschätzung der Ladungsträgerdichte

Um Inversion in einem Halbleitermaterial und damit optische Verstärkung zu erzeugen, wird in der Regel zur optischen Hochanregung ein gepulster Laser verwendet. Dabei spielt die Pulsdauer des verwendeten Lasers eine entscheidende Rolle für die resultierende Elektron-Loch-Paar-Dichte. Im folgenden Abschnitt werden die Unterschiede diskutiert, die bei der Nutzung unterschiedlicher Laser als Anregungslichtquelle auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ns-gepulster Nd:YAG-Laser sowie ein Ti:Sa-Laser mit fs- oder ps-Pulslänge mit Photonenergien von 3,5 eV (355 nm) bzw. 4,66 eV (266 nm) verwendet. Die resultierende Elektron-Loch-Paar-Dichte kann aus der zeitabhängigen Intensität  $I(t)$  des Anregungspulses berechnet werden. Diese kann für die hier verwendeten Laser in guter Näherung als gaussförmig betrachtet werden:

$$I(t) = \frac{F}{\sqrt{2\pi}d} e^{-t^2/2d^2}, \quad (2.23)$$

wobei  $F$  die Energiedichte (in J/cm<sup>2</sup>) und  $d$  das  $1/\sqrt{8 \ln 2}$ -fache der Pulsdauer  $t_{\text{puls}}$  (FWHM) sind. Im gepulsten Anregungsmodus wird je nach Pulsdauer und Anregungsenergie zwischen zwei verschiedenen Fällen unterschieden:

#### 1. Fall: ns-Anregung mit Photonenergien oberhalb der Bandlücke ( $t_{\text{puls}} > \tau$ )

In diesem Fall hängt die Elektron-Loch-Paar-Dichte von der Zerfallszeit  $\tau$  der Ladungsträ-

ger ab, die je nach Anregungsdichte von wenigen bis zu mehreren hundert Pikosekunden variieren kann. Die Pulslänge ist daher deutlich größer als die Zerfallszeit der Ladungsträger ( $t_{\text{puls}} > \tau$ ). Für einen Nanodraht, der senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Anregungslichts orientiert ist, findet man für die mittlere Elektron-Loch-Paar-Dichte die Ratengleichung [124]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{I(t)}{\hbar\omega D} - \frac{n(t)}{\tau}. \quad (2.24)$$

Dabei sind  $\hbar\omega$  die Photonenergie und  $D$  der Durchmesser des Nanodrahtes.

## 2. Fall: fs-Anregung mit Photonenergien oberhalb der Bandlücke ( $t_{\text{puls}} < \tau$ )

Wird ein Halbleiter mit einem ultrakurzen Puls angeregt, ist die Pulsdauer kleiner als die mittlere Zerfallszeit der Ladungsträger ( $t_{\text{puls}} < \tau$ ). Daher kann der Zerfall von Ladungsträgern während des Pulses vernachlässigt werden und die Elektron-Loch-Paar-Dichte lässt sich bestimmen über [124]:

$$n = \frac{F}{\hbar\omega D}. \quad (2.25)$$

Für einen Nanodraht mit dem Durchmesser  $D = 180 \text{ nm}$ , die Anregungsenergie  $\hbar\omega = 3,5 \text{ eV}$  und die Energiedichte  $190 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  beträgt die Ladungsträgerdichte ca.  $1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Werte wurden für das in Abschnitt 5.1 durchgeführte Lasereperiment an einem einzelnen ZnO-Nanodraht abgeschätzt.

## Ladungsträgerrelaxation nach gepulster Hochanregung

Bei der Anregung eines Halbleiterkristalls mit Photonen, die eine Energie  $\hbar\omega_0$  größer als die Bandlückenenergie  $E_{\text{Gap}}$  haben, werden Elektronen und Löcher mit einer überschüssigen kinetischen Energie  $\Delta E_{\text{e,h}}$  erzeugt. Diese beträgt für Elektronen

$$\Delta E_{\text{e}} = (\hbar\omega_0 - E_{\text{Gap}})/(1 + m_{\text{e}}/m_{\text{h}}) \quad (2.26)$$

und für Löcher

$$\Delta E_{\text{h}} = (\hbar\omega_0 - E_{\text{Gap}}) - \Delta E_{\text{e}}, \quad (2.27)$$

wobei  $m_{\text{e,h}}$  die effektive Masse des Elektrons bzw. Lochs ist. Aufgrund von Energie- und Impulserhaltung werden durch den Anregungspuls Elektronen im Nicht-Gleichgewichtszustand mit einer sehr schmalen Energie- und Impulsverteilung  $\delta(E_0), \delta(k_0)$  (siehe Abb. 2.11) und einer hohen Ladungsträgertemperatur  $T_{\text{e}}$  erzeugt. Damit diese hochangeregten, "heißen" Ladungsträger rekombinieren können, müssen sie über Streuprozesse Impuls und Energie abgeben und so an das Valenzbandmaximum bzw. Leitungsbandminimum relaxieren [125]. Die sog. "heiße" Lumineszenz, bei der heiße Ladungsträger ohne initiale Relaxation rekombinieren, wird hier nicht näher erläutert, da die Relaxation sehr viel schneller als die strahlende Zerfallszeit ist und für ZnO und CuI keine Rolle spielt. Auf einer sehr kurzen Zeitskala von wenigen 10 fs [93] nach dem Hochanregungsprozess

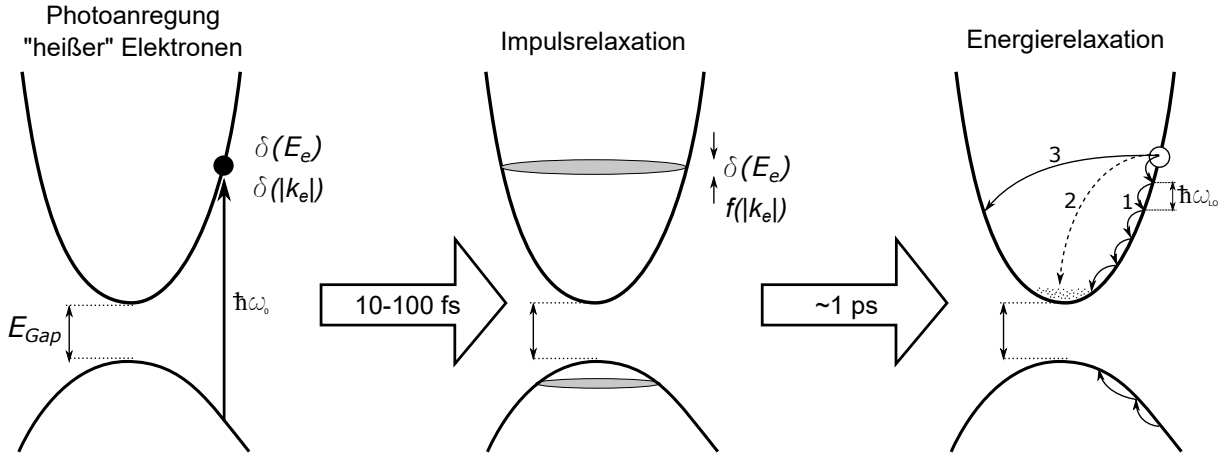


Abb. 2.11: Darstellung des Anregungsprozesses und der folgenden Impuls- und Energielaxation "heißer" Elektronen. Durch Photoanregung werden Elektronen mit einer Delta-förmigen Energie- und Impulsverteilung ins Leitungsband gehoben. Innerhalb weniger 10 fs findet die Impulsrelaxation durch die Streuung zwischen Ladungsträgern statt (siehe grauer Bereich). Die Energielaxation findet vorwiegend durch Emission von LO-Phononen statt (Pfade 1 und 3), kann jedoch bei hohen Ladungsträgerdichten auch durch Ladungsträger-Ladungsträger-Wechselwirkung (Pfad 2) dominiert werden.

erfolgt die Impulsrelaxation durch elastische und inelastische Streuprozesse mit anderen Ladungsträgern. Dies führt zu einer Verbreiterung der initialen Impulsverteilung, siehe Abb. 2.11, und schließlich zu einem Quasi-Gleichgewichtszustand. Ebenfalls auf einer fs-Zeitskala führen Streuprozesse zwischen Ladungsträgern zur Coulomb-Thermalisierung, was eine Beschreibung des Ladungsträgersystems mithilfe einer Fermi-Verteilung mit der Temperatur  $T_e$  ermöglicht. Die effizienteste Wechselwirkung zur Relaxation an die Bandextrema findet in polaren Materialien wie ZnO und CuI mit LO-Phononen auf einer Zeitskala von ca. einer Pikosekunde statt [93]. Diese werden bei der Relaxation der "heißen" Elektronen solange emittiert, bis eine weitere Erzeugung aus Energieerhaltungsgründen unmöglich ist. Dies ist der Fall, wenn die Überschussenergie des Elektrons geringer als die LO-Phonon Energie ( $\Delta E_e < \hbar\omega_{LO}$ ) ist. Ab diesem Zeitpunkt ist die weitere Energieabgabe nur noch durch die Erzeugung von akustischen Phononen möglich, was eine Verlangsamung der Relaxation, bis zu mehreren hundert Pikosekunden hin zur Folge haben kann [126]. Für polare Kristalle ist die Wechselwirkung zwischen Elektronen und akustischen Phononen über das Deformationspotential bzw. über piezoelektrische Kopplung deutlich schwächer als über die sog. Fröhlich-Wechselwirkung. Daher werden Relaxationsprozesse aufgrund von akustischen Phononen in dieser Arbeit nicht näher erläutert. Im Rahmen der Fröhlich-Theorie wird die Wechselwirkungsstärke zwischen den "heißen" Elektronen und dem Kristallgitter mithilfe der Kopplungskonstanten  $\alpha$  beschrieben. Diese dimensionslose Größe ist gegeben durch [127]:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\hbar} \sqrt{m_p^*/(2\hbar\omega_{LO})} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}), \quad (2.28)$$

wobei  $m_p^*$  die effektive Masse,  $\omega_{LO}$  die effektive Phononfrequenz und  $\epsilon_\infty$  und  $\epsilon_s$  die Hochfrequenz- bzw. statische dielektrische Konstante sind. In Tab. 2.1 ist  $\alpha$  für verschiedene Halbleiter angegeben.

Neben der Ladungsträger-Phonon-Wechselwirkung können Streuprozesse der Ladungsträger untereinander zur Relaxation beitragen und damit deren Verteilung beeinflussen [128]. Der Einfluss der Streuprozesse auf die Relaxation hängt von den genauen experimentellen Bedingungen wie der Anregungswellenlänge, Anregungsdichte und Gittertemperatur ab [93, 125]. Nach Shah [125] steigt die Ladungsträger-Ladungsträger-Streurate linear mit steigender Anregungsdichte. Weiterhin existiert eine kritische Ladungsträgerdichte  $n_K$ , bei der sich der dominierende Streuprozess von Ladungsträger-Phonon-Streuung (unterhalb von  $n_K$ ) hin zu Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung (oberhalb von  $n_K$ ) ändert. Für GaN wurde ein Wert  $n_K \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  gefunden [129]. Für die Materialsysteme ZnO und CuI ist die zugehörige Ladungsträgerdichte bisher noch unbekannt. Im Übergangsbereich kann der sog. *Hot-Phonon-Effekt* eine wichtige Rolle spielen. Dabei werden so viele LO-Phononen während der Ladungsträgerrelaxation gebildet, dass diese nicht hinreichend schnell zerfallen können. Die Bedingung dafür ist, dass die Lebensdauer eines LO-Phonons  $\tau_{LO}$  größer als die mittlere Relaxationsrate der "heißen" Ladungsträger  $\tau \lesssim \tau_{LO}$  ist. Folglich bildet sich ein Phononenbad im Nicht-Gleichgewichtszustand aus. Die Anwesenheit dieser "heißen" Phononen erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass "heiße" Ladungsträger Phononen reabsorbieren und sich somit die Relaxation des Ensembles verlangsamt. Die Relaxationszeit von LO-Phononen kann nach Yang *et al.* [130] abgeschätzt werden mittels

$$\tau_{LO} = \frac{\sqrt{8}\pi\hbar(e^{T_{LO}/T} - 1)\chi(T_{LO}/T)}{e^2 k_B T_{LO} \sqrt{m_p^*} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1})} \sqrt{E}, \quad (2.29)$$

wobei  $T_{LO}$  die effektive LO-Phonon Temperatur,  $\chi(T_{LO}/T)$  eine langsam veränderliche Funktion der Temperatur [131] und  $E$  die Überschussenergie der Ladungsträger nach der Anregung sind. Die Emissionsrate  $\tau_{LO}^{-1}$  ist in Tab. 2.1 für verschiedene Halbleitermaterialien angegeben. Das für CuI genannte, breite Intervall von  $(7,9 - 30) \text{ ps}^{-1}$  resultiert aus der ungenügenden Kenntnis über genaue Werte für  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $m_p^*$  und  $\chi(T_{LO}/T)$  für dieses Material.

Parameter	Symbol	ZnO	CuI	GaN	CdS
Bandlücke bei 300 K (eV)	$E_{\text{Gap}}$	3,30	2,95	3,39	2,40
Bandlücke bei 10 K (eV)	$E_{\text{Gap}}$	3,437	3,11	3,50	2,58
Exzitonbindungsenergie (meV)	$E_{\text{B}}^{\text{X}}$	60	62	25	28
Exziton-Bohrradius (nm)	$a_{\text{B}}$	1,83	1,5	11	3,4
Statische diel. Konstante	$\epsilon_{\text{s}}/\epsilon_0$	6,56	6,5 - 8,4	8,9	8,6
Hochfrequenz diel. Konstante	$\epsilon_{\infty}/\epsilon_0$	3,7	4,6 - 7,2	5,35	5,3
Eff. Masse Elektronen	$m_{\text{e}}^*/m_0$	0,29	0,2 - 0,3	0,2	0,17
Eff. Masse Löcher	$m_{\text{h}}^*/m_0$	0,59	1,1 - 2,5	0,8	0,7
Eff. LO-Phonon Energie (meV)	$\hbar\omega_{\text{LO}}$	64,7	18,0	92	37,1
Fröhlich Kopplungskonstante	$\alpha$	1,04	1,9	0,41	0,56
LO-Phonon Emissionsrate ( $\text{ps}^{-1}$ )	$\tau_{\text{LO}}^{-1}$	14,5	7,9 - 30	4,1 - 5	4,8
Max. Verstärkung ( $\text{cm}^{-1}$ )	$g_{\text{max}}$	$3 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^3$

Tab. 2.1: Materialparameter verschiedener Halbleiter. Die Daten wurden für GaN aus [132–136], für CdS und ZnO aus [77, 87, 130, 137] und für CuI aus [44, 47, 63, 64, 138] entnommen. Dabei wurden die Fröhlich-Kopplungskonstanten nach Gl. 2.28 und die LO-Phonon-Emissionsraten nach Gl. 2.29 berechnet.



# 3 Modell zur Berechnung des komplexen Brechungsindex

In diesem Kapitel wird die Theorie zur Berechnung des ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex vorgestellt. Dabei wird analog zu Haug und Koch [139] (dort für GaAs vorgestellt) vorgegangen. Dieses Konzept wurde bereits von Versteegh *et al.* [140] auf ZnO angewandt. Dabei werden die Halbleiter-Bloch-Gleichungen (Bethe-Salpeter-Gleichungen) mithilfe der sog. Matrix-Inversionsmethode für verschiedene Ladungsträgerdichten numerisch gelöst. Damit kann z.B. der komplexe Brechungsindex berechnet und Informationen über Exziton-Abschirmung und die Ausbildung von optischer Verstärkung gewonnen werden. Die Berechnungen werden hier für die beiden Materialsysteme ZnO und CuI durchgeführt. Weiterhin wird eine Erweiterung dieses Modells zu niedrigen Temperaturen diskutiert, um den Einfluss der Temperatur auf den ladungsträgerdichteabhängigen Brechungsindex zu beschreiben. Analog zu Versteegh *et al.* [140] wird eine zusätzliche Erweiterung zum sog. Wechselwirkungsmodell beschrieben. Der Einfluss der zusätzlich eingeführten Exzitonendichte wird für einen weiten Temperaturbereich diskutiert.

## Allgemeines zum Problem

Um zu bewerten, wie sich die optischen Eigenschaften mit steigender Ladungsträgerdichte ändern, muss das Verhalten des komplexen Brechungsindex in Abhängigkeit der Anregungsdichte studiert werden. Im Ladungsträgerbereich von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  spielt die Coulombwechselwirkung zwischen Ladungsträgern die entscheidende Rolle. Sie verursacht die exzitonische Resonanz unterhalb der Motttdichte, die durch Abschirmung der Coulombwechselwirkung mit steigender Ladungsträgerdichte aufgehoben wird. Für noch höhere Ladungsträgerdichten ist eine Beschreibung mittels des Drude-Modells für freie Ladungsträger eine hinreichend gute Näherung [141]. Neben der kontinuierlichen Ladungsträgerabschirmung verringert sich die Bandlückenenergie des Halbleitermaterials mit steigender Ladungsträgerdichte durch Austausch- und Korrelationseffekte.

Im hier beschriebenen Modell wird die Halbleiter-Bandstruktur auf ein effektives 2-Band-Modell reduziert, sodass nur Übergänge zwischen dem Leitungsband und dem höchsten Valenzband, ohne Spin-Flip und sc-polarisiertes Licht ( $\vec{E} \perp \vec{c}$ ) betrachtet werden. Weiterhin werden isotrope, parabolische Bänder und ein Quasigleichgewicht

des Elektron-Loch-Gases angenommen, sodass eine Beschreibung analog zur Gleichgewichtsbehandlung in der statistischen Mechanik möglich ist. In Tab. 2.1 sind diejenigen wichtigen Kenngrößen von ZnO und CuI, die für das im Folgenden beschriebene Modell notwendig sind, aufgelistet.

### 3.1 Coulomb-Abschirmung und Motttdichte

Die Motttdichte markiert den Übergangspunkt zwischen dem Anregungsbereich, in dem Exzitonen existieren und dem Bereich, in dem die Exzitonenbindung vollständig abgeschirmt ist. Es ist erforderlich, die Motttdichte eines Materials zu kennen, um einerseits wichtige optische Prozesse zu verstehen, andererseits aber auch um zuzuordnen zu können, ob bspw. der Laserprozess exzitonischen Ursprungs ist oder ob die Ausbildung eines Elektron-Loch-Plasmas den Hauptbeitrag zur Materialverstärkung liefert. Eine gute Näherung der Coulombwechselwirkung zwischen Ladungsträgern erfolgt mithilfe des Yukawa-Potentials

$$V_s(x - x') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s|x - x'|} e^{-|x-x'|/\lambda_s}, \quad (3.1)$$

wobei  $\lambda_s$  die Abschirmlänge ist. Diese Näherung gilt für den Fall, dass sich die Abschirmung schnell im Vergleich zu den Fermifrequenzen der Ladungsträger einstellt ( $\hbar\omega_P \gg \epsilon_{\text{Fermi}}$ , wobei gilt:  $\omega_P = \sqrt{\frac{e^2 n}{\epsilon_0 \epsilon_s m_r}}$ ,  $\epsilon_{\text{Fermi},i} = \frac{\hbar^2}{2m_i} (3\pi^2 n)^{2/3}$ ) [139]. Diese Bedingung ist bei Ladungsträgerdichten  $n < 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  hinreichend gut erfüllt. Da solche Werte in typischen Anregungsexperimenten nicht überschritten werden, kann das Yukawa-Potential als hinreichend gute Beschreibung der Coulombwechselwirkung im Rahmen dieses Modells verwendet werden.

Um die optische Anregung des Halbleitermaterials zu berechnen, wird im Folgenden stets angenommen, dass die Elektronen- und Löcherkonzentrationen identisch sind  $n_e = n_h = n$ .

Die Abschirmlänge in einem Elektron-Loch-Gas ist definiert durch [139]

$$\lambda_{s,i} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{e^2} \frac{\partial \mu_i}{\partial n}}, \quad (3.2)$$

wobei  $\frac{\partial \mu_{e,h}}{\partial n}$  die infinitesimale Änderung des chemischen Potentials in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte ist. Da sowohl Elektronen, als auch Löcher zur Abschirmung der Exzitonenbindung beitragen, beträgt die gesamte Abschirmlänge [139]:

$$\lambda_s^{-2} = \lambda_{s,e}^{-2} + \lambda_{s,h}^{-2}. \quad (3.3)$$

Die Abb. 3.1(a) und (d) zeigen die berechnete Abschirmlänge  $\lambda_s$  von ZnO und CuI in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte unter Zuhilfenahme des ladungsträgerdichteabhängi-

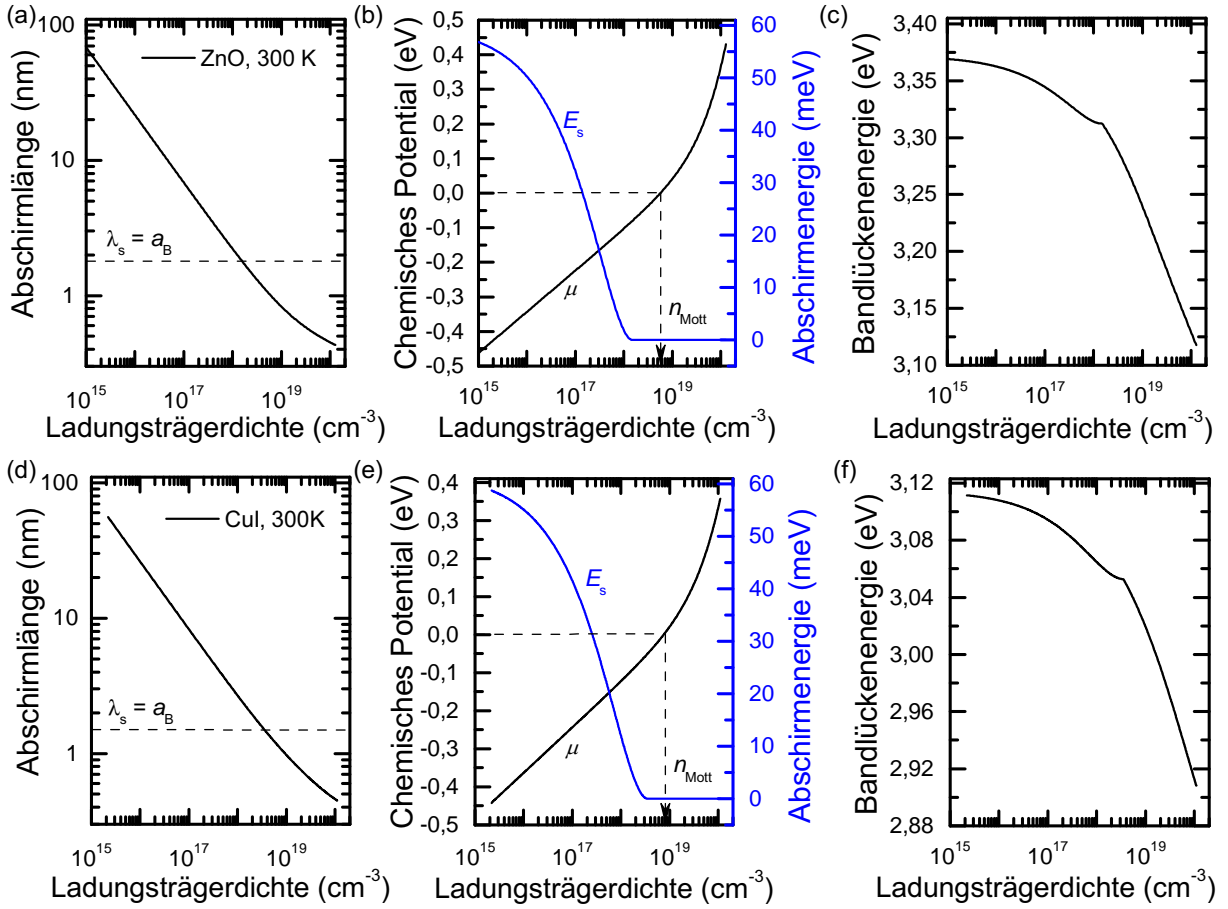


Abb. 3.1: Darstellung der berechneten Abschirmlänge  $\lambda_s$  (a, d), des chemischen Potentials und der Abschirmenergie (b, e) und der Bandlückenenergie (c, f) in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte für ZnO (obere Reihe) und CuI (untere Reihe). Die Ladungsträgerdichte, bei der das chemische Potential identisch Null ist, ist hier als Mottdichte  $n_{\text{Mott}}$  definiert.

gen chemischen Potentials (siehe Abschnitt 3.2). Diese nimmt von einigen zehn Nanometern bei geringen Ladungsträgerdichten auf unter 1 nm bei hohen Ladungsträgerdichten ab. Dabei unterschreitet sie den Exziton-Bohrradius  $a_B$ , der in ZnO ca. 1,83 nm und in CuI ca. 1,5 nm beträgt. Die zugehörige Ladungsträgerdichte wird in manchen Arbeiten als Definition der Mottdichte verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Mottdichte anhand des Durchgangs des chemischen Potentials durch den Rand des Leitungsbandes bestimmt, da hier die Besetzung des Leitungsbandes mit Elektronen beginnt.

Nach der Annäherung des Yukawa-Potentials mit Hilfe des Hulthén-Potentials [139, 140], kann die ladungsträgerdichteabhängige Exzitonenbindungsenergie (Abschirmenergie) berechnet werden zu

$$E_s = \begin{cases} (1 - a_B/\lambda_s)^2 E_B^X, & \text{für } \lambda_s \geq a_B \\ 0, & \text{für } \lambda_s < a_B. \end{cases} \quad (3.4)$$

Der Verlauf der Abschirmenergie ist in Abb. 3.1(b) und (d) dargestellt (blaue Kurven). Aus PL-Untersuchungen ist bekannt, dass die Exzitonenergie mit steigender Ladungsträgerdichte nahezu konstant bleibt. Daher kann angenommen werden, dass eine Erhöhung der Exzitonenergie durch Abschirmung gerade durch die Bandlückenrenormierung kompensiert wird. Die Dichte, bei der die Energieverschiebung durch die Bandlückenrenormierung gerade der Exzitonbindungsenergie  $E_B^X$  entspricht kann deshalb auch als Definition der Mottsdichte genutzt werden. Problematisch sind sowohl die experimentelle als auch die theoretische Bestimmung dieser Energieverschiebung. In der Literatur gibt es diesbezüglich verschiedene Ansätze und Lösungen, die in Abb. 8 von Ref. [140] dargestellt sind. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Ansätzen sind immens groß, wodurch die Werte für die Mottsdichte  $n_{\text{Mott}}$  stark variieren. Um diesen unbekannten Fehler zu umgehen, wird die Mottsdichte in dieser Arbeit anhand des Durchgangs des chemischen Potentials durch den Rand des Leitungsbandes (siehe oben) abgeschätzt. Die Bandlückenrenormierung wurde im Rahmen dieser Arbeit wie in Gl. 3.5 angegeben, mit Hilfe der phänomenologischen Beschreibung analog zu Bányai und Koch [139, 142] berechnet:

$$E_{\text{Gap}}(n) = \begin{cases} E_{\text{Gap},0} - E_B^X + E_s, & \text{für } n \leq n_{\text{Mott}} \\ E_{\text{Gap},0} - E_B^X a_B / \lambda_s, & \text{für } n > n_{\text{Mott}} \end{cases} \quad (3.5)$$

Dabei ist  $E_{\text{Gap},0}$  die Bandlückenenergie im Fall geringer Ladungsträgerdichte. Der Verlauf der ladungsträgerdichteabhängigen Bandlückenenergie ist in Abb. 3.1(c) für ZnO und in Abb. 3.1(e) für CuI dargestellt.

## 3.2 Suszeptibilität

Das chemische Potential  $\mu(n)$  ist über die Zustandsdichte und die Fermiverteilungen mit der Ladungsträgerdichte verknüpft:

$$n_i = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_i}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon f_i(\epsilon, \mu) \sqrt{\epsilon} \quad (3.6)$$

Dabei ist es zweckmäßig die Fermiverteilung der Elektronen ( $i = e$ ) und Löcher ( $i = h$ ) separat zu betrachten. Diese sind gegeben durch:

$$f_i(\epsilon, \mu) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu_i)/k_B T} + 1} \quad (3.7)$$

Das chemische Potential der Elektronen (Löcher)  $\mu_e$  ( $\mu_h$ ) wird von der Leitungsbandkante (Valenzbandkante) gemessen. Zur Bestimmung der Abschirmlänge berechnet man für ein vorgegebenes chemisches Potential die Ladungsträgerkonzentration und ermittelt den

zugehörigen Anstieg  $\partial\mu_i/\partial n$ . Die Abb. 3.1(b) und (e) zeigen das chemische Potential für ZnO bzw. CuI im Ladungsträgerbereich von  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Bei der Ladungsträgerdichte  $5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) wechselt das chemische Potential von ZnO (CuI) das Vorzeichen. Dieser Übergang ist darauf zurückzuführen, dass das Fermi-niveau (chemisches Potential im Gleichgewichtsfall) mit steigender Ladungsträgerdichte ansteigt und schließlich ins Leitungsband gelangt. Die Mott-dichte wird in dieser Arbeit als diejenige Ladungsträgerdichte definiert, bei der das chemische Potential durch Null geht. Sie beträgt für ZnO (CuI) bei Raumtemperatur  $n_{\text{Mott}}^{\text{ZnO}} = 5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $n_{\text{Mott}}^{\text{CuI}} = 7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Die Lösung der Halbleiter-Blochgleichung (Bethe-Salpeter-Gleichung) unter der Annahme statischer Abschirmung im Rahmen des Drude-Modells führt auf die Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  eines direkten Halbleiters [139]:

$$\chi(\omega) = \frac{2d_{\text{cv}}}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}(\omega). \quad (3.8)$$

Dabei ist  $d_{\text{cv}}$  das Dipolelement des Valenz-Leitungsband-Übergangs und  $L^3$  das Volumen des Kristalls. Der Faktor 2 trägt dem Spin Rechnung. Die Summation über die vektoriellen  $\mathbf{k}$ -Zustände der Ladungsträger erfolgt mit einer Schrittweite von  $2\pi/L$  in drei Dimensionen. Nach Transformation der 3D-Summation über den Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$  in eine 1D-Summation über dessen Länge  $|\mathbf{k}|$  mit der Schrittweite  $s$  findet man für die frequenzabhängige Suszeptibilität mit der Hintergrundsuszeptibilität  $\chi_{\text{L}}$  [139, 140]:

$$\chi(\omega) = \chi_{\text{L}} + \frac{2d_{\text{cv}}s}{(2\pi)^3 \epsilon_0} \sum_{k=0,s,\dots}^{k_{\text{max}}} 4\pi k^2 \chi_k(\omega) \quad (3.9)$$

Die obere Grenze  $k_{\text{max}}$  ist für die Konvergenz der numerischen Berechnung ein entscheidender Parameter. Die nötigen Konvergenzkriterien sind ab einem Wert  $k_{\text{max}} = 7 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$  hinreichend gut erfüllt. Analog zu Haug und Koch [139] und Versteegh *et al.* [140] wird die Suszeptibilität im Rahmen dieser Arbeit mithilfe der Methode der sog. *Numerischen Matrixinversion* berechnet. Diese Vorgehensweise sowie notwendige Hilfsfunktionen werden im Folgenden beschrieben.

Zunächst ist es hilfreich, eine Hilfsfunktion  $\chi_{\mathbf{k}}(\omega)$  einzuführen, die implizit gegeben ist durch [139]:

$$\chi_{\mathbf{k}}(\omega) = \chi_{\mathbf{k}}^0(\omega) \left( 1 + \frac{1}{d_{\text{cv}} L^3} \sum_{\mathbf{k}'} V_{s,|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|} \chi_{\mathbf{k}'}(\omega) \right). \quad (3.10)$$

Die Funktion  $\chi_{\mathbf{k}}^0(\omega)$  hängt nur von der Länge  $k$  des Wellenvektors ab:

$$\chi_k^0(\omega) = -d_{\text{cv}} \frac{1 - f_{\text{k,e}} - f_{\text{k,h}}}{\hbar[\omega + i\gamma(\omega)] - \epsilon_{\text{k,e}} - \epsilon_{\text{k,h}} - E_{\text{Gap}}}. \quad (3.11)$$

Dabei ist  $\gamma(\omega)$  die Verbreiterung,  $\epsilon_{k,i} = \hbar^2 k^2 / (2m_i)$  die kinetische Energie der Elektronen bzw. Löcher und  $f_{k,i} = f_i(\epsilon)$  die Fermiverteilung nach Gl. 3.7. Die Verbreiterung  $\gamma(\omega)$  muss energieabhängig sein, um den Abfall der Absorption an der niederenergetischen Seite der Exziton-Resonanz, den sog. Urbach-Tail, korrekt beschreiben zu können. Hier wurde analog zu [139, 140] die Form

$$\gamma(\omega) = \frac{\gamma_0}{e^{(-\hbar\omega + E_{\text{Gap}} - E_s - E_\alpha)/E_\alpha} + 1} \quad (3.12)$$

gewählt, wobei  $E_\alpha$  eine ladungsträgerdichteunabhängige numerische Konstante ist [139]. Die Abhängigkeit der Verbreiterung von der Ladungsträgerdichte ist durch die Größen  $E_{\text{Gap}}$  und  $E_s$  gegeben. Da die Funktion  $\chi_k^0(\omega)$  nur von der Länge des Wellenvektors abhängt, ist dieser hinreichend groß zu wählen, damit die Konvergenz bei der numerischen Berechnung gewährleistet ist.

Gleichung 3.10 beinhaltet weiterhin die Fouriertransformation des in Abschnitt 3.1 eingeführten Yukawa-Potentials  $V_{s,|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|}$ . Diese kann berechnet werden zu [139]:

$$V_{s,|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_s} \frac{1}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta + \lambda_s^{-2}}, \quad (3.13)$$

was durch Mittelung über den Winkel  $\theta$  ( $\angle(k, k')$ ) in

$$V_{s,k,k'} = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta V_{s,|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_s k k'} \ln \left[ \frac{(k^2 + k'^2 + 2kk')\lambda_s^2 + 1}{(k^2 + k'^2 - 2kk')\lambda_s^2 + 1} \right], \quad (3.14)$$

überführt werden kann [139]. Nach Transformation der 3D-Summation über  $\mathbf{k}'$  in eine 1D-Summation über dessen Länge  $k'$  geht Gl. 3.10 über in

$$\chi_k(\omega) = \chi_k^0(\omega) \left( 1 + \frac{s}{d_{\text{cv}}(2\pi)^3} \sum_{k'=0,s,..} 4\pi k'^2 V_{s,k,k'} \chi_{k'}(\omega) \right), \quad (3.15)$$

wobei  $s$  die Schrittweite der resultierenden  $k$ -Summation ist. Die Implizität von Gl. 3.15 wird im Rahmen der Matrixinversionsmethode mit einer Vertexfunktion  $\Gamma_k(\omega)$  behandelt, die sich über eine Matrix  $\vec{M}$  darstellen lässt [139]:

$$\chi_k(\omega) = \Gamma_k(\omega) \chi_k^0(\omega) = \left[ \vec{1} + \vec{M}(\omega) \cdot \vec{\Gamma}(\omega) \right] \chi_k^0(\omega), \quad (3.16)$$

Dabei ist  $\vec{1}$  der Einheitsvektor und die Matrixelemente von  $\vec{M}$  sind gegeben durch [139]:

$$M_{k,k'}(\omega) = \frac{s}{2\pi^2 d_{\text{cv}}} k'^2 V_{s,k,k'} \chi_{k'}^0(\omega). \quad (3.17)$$

Diese Matrix ist nach Vorgabe der Wellenvektoren  $k$  und  $k'$  und der energieabhängigen Größen eindeutig bestimmbar. Das Umstellen und die Invertierung von Gl. 3.16 führt

auf [139]

$$\vec{\Gamma}(\omega) = \left[ \vec{1} - \vec{M}(\omega) \right]^{-1} \cdot \vec{1}. \quad (3.18)$$

Damit können die Suszeptibilitäten  $\chi_k(\omega)$  mittels Gl. 3.16 und folglich die Gesamtsuszeptibilität  $\chi(\omega)$  mittels Gl. 3.9 berechnet werden.

### 3.2.1 Optische Eigenschaften

Der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  folgt aus der komplexen Suszeptibilität:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{1 + \chi(\omega)} \quad (3.19)$$

Die Reflektivität  $R(\omega)$  ist bei einem Einfallswinkel  $\phi$  mit dem komplexen Brechungsindex über [95]:

$$R(\omega) = 1 - \frac{4a \cos \phi}{\cos^2 \phi + 2a \cos \phi + \sqrt{b^2 + 4n^2 k^2}}, \quad (3.20)$$

verknüpft, wobei  $a = (b^2 + 4n^2 k^2)^{1/4} \cos(\arctan(2nk/b)/2)$  und  $b = n^2 - k^2 - \sin^2 \phi$  sind. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\omega)$  ist gegeben durch [95]

$$\alpha(\omega) = \alpha_I + \frac{2\omega k}{c}. \quad (3.21)$$

Dabei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\alpha_I$  berücksichtigt die Absorption durch Störstellen, die im betrachteten Energiebereich näherungsweise energieunabhängig und im Vergleich zur restlichen Absorption klein ist.

Aufgrund des Modellcharakters ist eine nachträgliche Anpassung der berechneten Ergebnisse an experimentelle Ellipsometriedaten notwendig. Dazu werden die Modellparameter  $d_{cv}$  und  $\chi_L$  so angepasst, dass der berechnete Verlauf des komplexen Brechungsindex für den Fall geringer Ladungsträgerdichte ( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) gut mit Ellipsometriedaten übereinstimmt. Für ZnO wurden die Modellparameter  $d_{cv}$  und  $\chi_L$  anhand von Ellipsometriedaten aus Ref. [79] angepasst. Die Anpassung im Fall von CuI erfolgte anhand von Ellipsometriedaten an CuI-Dünnschichten. Die temperaturabhängigen spektroskopischen Ellipsometrieuntersuchungen wurden von E. Krüger durchgeführt [143]. In Tab. 3.1 sind die für ZnO und CuI verwendeten Parameter aufgelistet.

Die Abb. 3.2 und 3.3 zeigen die berechneten Spektren von  $\chi'(E)$ ,  $\chi''(E)$ ,  $n(E)$ ,  $k(E)$ ,  $\alpha(E)$  und  $R(E)$  für ZnO und CuI für Ladungsträgerdichten im Bereich von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Im Fall von CuI ist die Störstellenabsorption  $\alpha_I$  unbekannt. Da diese bei ZnO jedoch vernachlässigbar klein im Vergleich zu den berechneten Werten des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ist, wurde diese im Fall von CuI vernachlässigt. Die Reflektivität wurde jeweils für senkrechten Einfall berechnet ( $\phi = 0^\circ$ ). Mit steigender Ladungsträgerdichte können für beide Halbleitersysteme folgende Zusammenhänge beobachtet werden: (i) bei

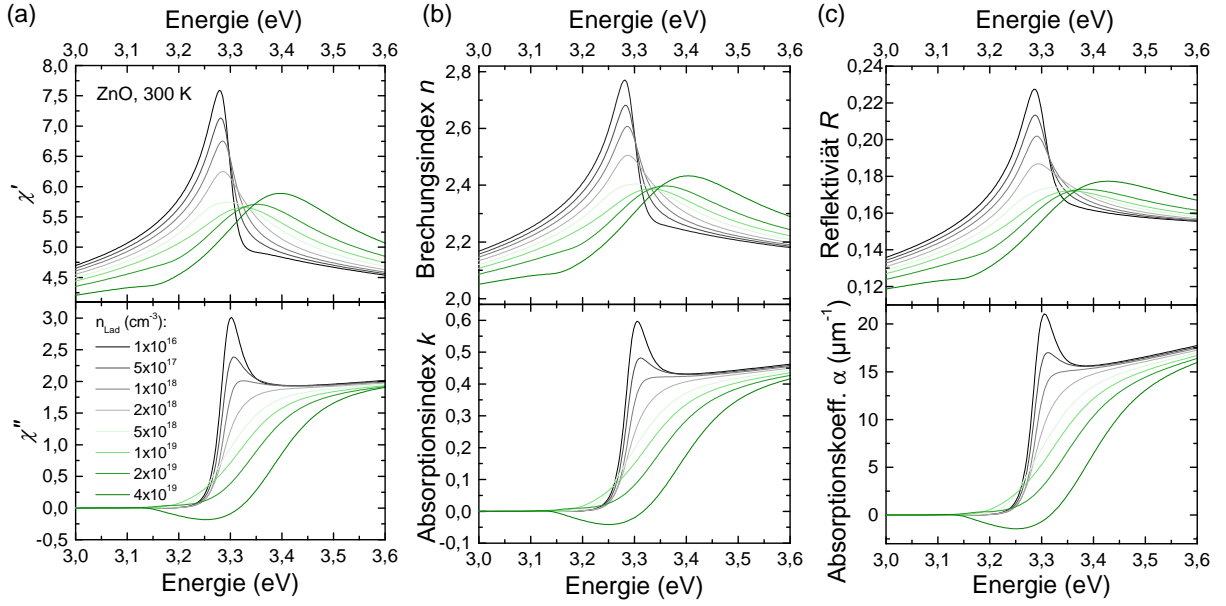


Abb. 3.2: Darstellung der berechneten Suszeptibilität (a), des komplexen Brechungsindex (b), der Reflektivität ( $\phi = 0^\circ$ ) und des Absorptionskoeffizienten (c) von ZnO für verschiedene Ladungsträgerdichten. Mit steigender Ladungsträgerdichte verschwindet für alle berechneten optischen Größen die Exziton-Resonanz unterhalb von 3,3 eV. Für Ladungsträgerdichten oberhalb von  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  treten negative Werte der Imaginärteile auf, was auf Verstärkung im entsprechenden Energiebereich schließen lässt.

allen Größen verschwindet die exzitonische Resonanz; (ii) die Realteile der berechneten Größen werden energetisch unterhalb der Exzitonresonanz kleiner und energetisch oberhalb der Exzitonresonanz größer; (iii) ab einer Ladungsträgerdichte von ca.  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  weisen die Imaginärteile der berechneten Größen  $\chi''(E)$ ,  $k(E)$  und  $\alpha(E)$  im Energiebereich von 3,15 eV bis 3,35 eV für ZnO und von 2,9 eV bis 3,1 eV für CuI negative Werte auf. Dies weist auf optische Verstärkung im jeweiligen Energiebereich hin.

Modellparameter	ZnO	ZnO [140]	CuI
$d_{\text{cv}} (10^{29} \text{ cm}^{-3})$	3,26	4,2	2,3
$\chi_L$	0,8	2,4	3,1
$k_{\text{max}} (10^9 \text{ m}^{-1})$	7	2,5	7
$\hbar\gamma_0$ (meV)	49	50	30
$\alpha_I (\mu\text{m}^{-1})$	0,0011	0,0011	
$E_\alpha$ (meV)	22	22	22

Tab. 3.1: Übersicht der Modellparameter zur Berechnung des ladungsträgerdichteabhängigen Brechungsindex bei Raumtemperatur. Der Wert der Störstellenabsorption  $\alpha_I$  für CuI ist nicht bekannt (n.b.).



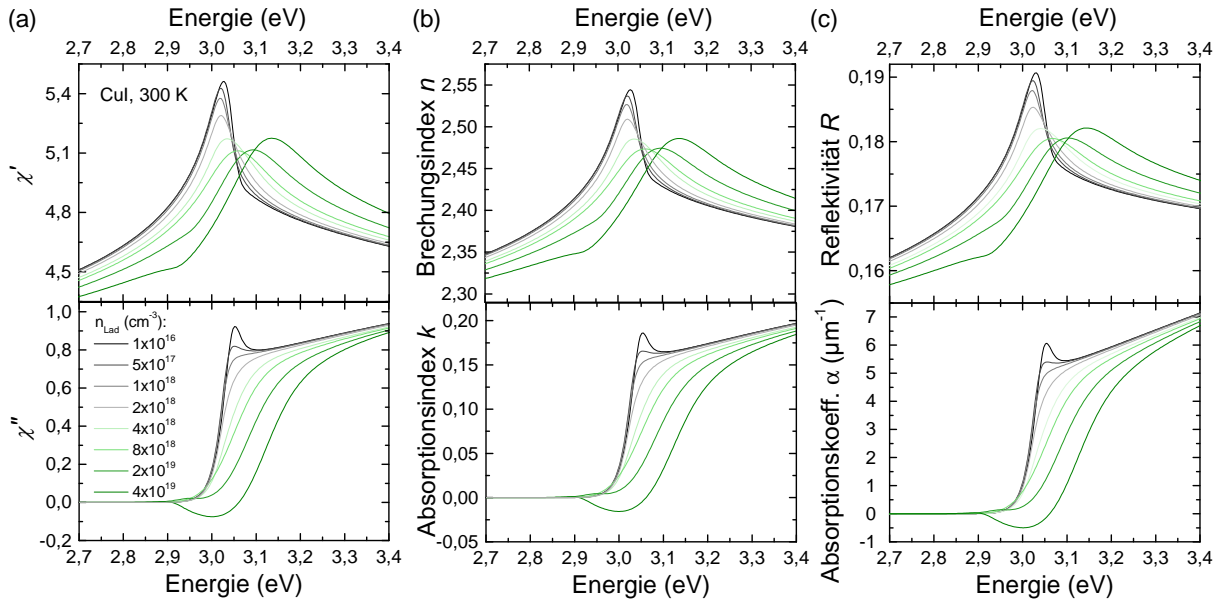


Abb. 3.3: Darstellung der berechneten Suszeptibilität (a), des Brechungsindex (b), der Reflektivität ( $\phi = 0^\circ$ ) und des Absorptionskoeffizienten (c) von CuI für verschiedene Ladungsträgerdichten. Mit steigender Ladungsträgerdichte verschwindet für alle berechneten optischen Größen die Exziton-Resonanz unterhalb von 3,05 eV. Für Ladungsträgerdichten oberhalb von  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  treten negative Werte der Imaginärteile auf, was auf Verstärkung im entsprechenden Energiebereich schließen lässt.

### 3.2.2 Komplexer Brechungsindex für ausgewählte Energien

Mithilfe des zuvor beschriebenen Modells wird im Folgenden der Verlauf des komplexen Brechungsindex für einen weiten Ladungsträgerdichtebereich von  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bis  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für verschiedene Energien diskutiert. Dazu wurden Energien im Bereich von 3,20 eV bis 3,33 eV gewählt, da in diesem Energiebereich Lasermoden in Hochanregungsexperimenten an ZnO-Nano- und Mikrostrukturen erwartet werden. Damit können Rückschlüsse über die Verstärkung bzw. Absorption von Lasermoden gezogen werden.

Abbildung 3.4(a) zeigt den Verlauf des komplexen Brechungsindex in einem weiten Ladungsträgerdichtebereich für Energien im Bereich von 3,20 eV bis 3,33 eV. Der Brechungsindex  $n$  nimmt für Energien kleiner als 3,30 eV mit steigender Ladungsträgerdichte monoton ab. Bei Energien oberhalb von 3,30 eV kommt es bis zu einer Ladungsträgerdichte von ca.  $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu einem Anstieg des Brechungsindex und anschließend zu einer Abnahme. Bei niedriger Ladungsträgerdichte fällt auf, dass der Absorptionsindex  $k$  bei hohen Energien deutlich größer ist als bei niedrigen Energien. Optische Moden würden in diesem Energiebereich daher absorbiert werden. Mit steigender Ladungsträgerdichte nimmt  $k$  stetig ab und erreicht je nach Energie negative Werte für Ladungsträgerdichten oberhalb von  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (siehe Abb. 3.4(b)). Im Bereich um die Mottdichte weist  $k$  für geringe Energien ein lokales Maximum auf (siehe Abb. 3.4(a)). Dieses Verhalten wurde bereits in den vorherigen Berechnungen im Übergangsbereich zur Mottdichte, siehe Abb. 3.2(a),

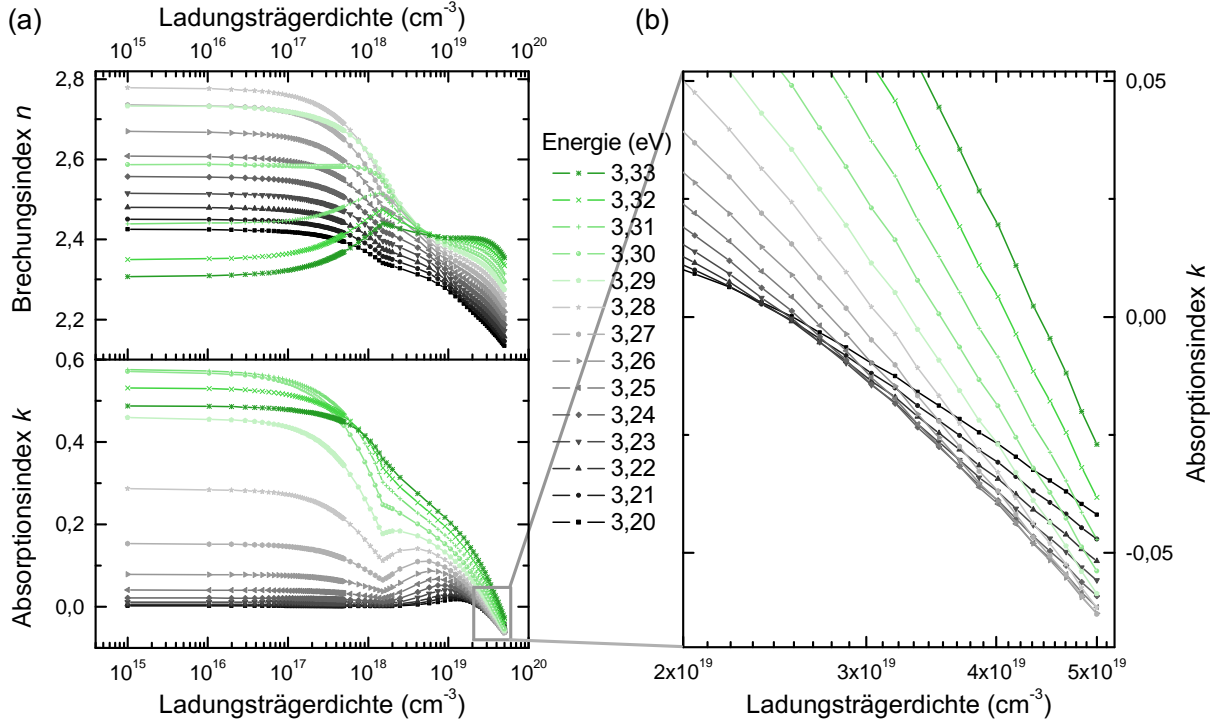


Abb. 3.4: (a) Verlauf des ladungsträgerdichteabhängigen Brechungsindex  $n$  und des Absorptionsindex  $k$  von ZnO für Energien im Bereich von 3,20 eV bis 3,33 eV bei 300 K. (b) Vergrößerter Ausschnitt des ladungsträgerdichteabhängigen Absorptionsindex in dem Bereich, in dem Verstärkung auftritt.

beobachtet und kann auf eine Verbreiterung der Exzitonresonanz mit steigender Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden. Abbildung 3.4(b) zeigt den vergrößerten Ausschnitt des Absorptionsindex  $k$  im Ladungsträgerdichtebereich von  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bis  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Man erkennt deutlich, dass die Ladungsträgerdichte, die nötig ist um negatives  $k$  und damit Verstärkung zu erhalten, bei höheren Energien größer ist. Weiterhin fällt auf, dass der Anstieg  $dk/dn_{\text{ges}}$  mit ansteigender Energie anwächst. Dies hat zur Folge, dass hochenergetische Moden auch bei hohen Ladungsträgerdichten absorbiert werden und eine Ausbreitung deshalb nicht möglich ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei kleinen Energien nur geringere Verstärkungswerte erreicht werden. Die maximale Verstärkung wird für Energien im Bereich von 3,26 eV beobachtet.

### 3.3 Erweiterung für tiefe Temperaturen

Um den materialspezifischen komplexen Brechungsindex temperaturabhängig und für verschiedene Anregungsdichten berechnen zu können, müssen die für das Modell relevanten temperaturabhängigen Größen identifiziert und ein Modell für deren Temperaturabhängigkeit angegeben werden. Diese Erweiterung wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für das Materialsystem ZnO vorgenommen, da die temperaturabhängigen

Eigenschaften für CuI weitgehend unbekannt sind.

### Bandlückenenergie $E_{\text{Gap}}(T)$

Die Übergangsenergie am  $\Gamma$ -Punkt verschiebt sich für die meisten Halbleiter, wie auch für ZnO und CuI, mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten. Dieser Effekt ist auf den Anstieg der Phonondichte und somit auf die Verstärkung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit steigender Temperatur zurückzuführen. Im Rahmen des Bose-Einstein-Modells kann die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke nach Gl. 2.2 angenähert werden, wobei die Modellparameter gegeben sind durch  $\alpha_{\text{BE}} = 0,33 \text{ meV/K}$  und  $\theta_{\text{BE}} = 240 \text{ K}$  [79]. Die blaue Kurve in Abb. 3.5(a) zeigt den Verlauf der Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Temperatur für den Fall geringer Ladungsträgerdichte. Betrachtet man zusätzlich den Effekt der Abschirmung (hier, nach Bányai und Koch [139, 142], siehe Gl.3.5), ist die Bandlückenenergie  $E_{\text{Gap}}(n, T)$  in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte und der Temperatur gegeben durch:

$$E_{\text{Gap}}(n, T) = \begin{cases} E_{\text{Gap}}(T) - E_{\text{B}}^{\text{X}} + E_{\text{s}}, & \text{für } n \leq n_{\text{Mott}} \\ E_{\text{Gap}}(T) - E_{\text{B}}^{\text{X}} a_{\text{B}} / \lambda_{\text{s}}, & \text{für } n > n_{\text{Mott}}. \end{cases} \quad (3.22)$$

Dabei wird angenommen, dass die Exzitonbindungsenergie  $E_{\text{B}}^{\text{X}}$  unabhängig von der Temperatur ist. Die Temperaturabhängigkeit der ladungsträgerdichteabhängigen Größen  $\lambda_{\text{s}}$  und  $E_{\text{s}}$  folgt aus den Gl. 3.2 und 3.4 über das chemische Potential.

### Homogene Verbreiterung $\gamma_0(T)$

Die Verkleinerung der Bandlückenenergie mit steigender Temperatur wird begleitet von einer kontinuierlichen Verbreiterung  $\gamma_0$  der Übergangsenergien. Deren Temperaturabhängigkeit wird mit dem in Ref. [144] beschriebenen Modell

$$\gamma_0(T) = \Gamma_0 + \beta_{\text{ac}} \cdot T + \beta_{\text{LO}} / \left( e^{\frac{E_{\text{LO}}}{k_{\text{B}} T}} - 1 \right) \quad (3.23)$$

angenähert. Der erste Term  $\Gamma_0 \approx 1 \text{ meV}$  ist der Tieftemperaturbeitrag. Der zweite Term stellt den Beitrag von akustischen Phononen mit  $\beta_{\text{ac}} = 0,016 \text{ meV}$  dar. Der dritte Beitrag trägt den Effekten der optischen Phononen mit der Kopplungsstärke  $\beta_{\text{LO}} = 47 \text{ meV}$  und der effektiven Phononenergie  $E_{\text{LO}} = 33 \text{ meV}$  Rechnung. Zu beachten ist, dass die effektive Phononenergie ein Effektivwert von allen optischen Phononen im Energiebereich von  $12,5 \text{ meV}$  bis  $73,3 \text{ meV}$  darstellt. Wie der Verlauf von  $\gamma_0(T)$  in Abb. 3.5(a) zeigt, führt die Exziton-Phonon-Wechselwirkung zu einer Erhöhung der homogenen Verbreiterung (HWHM) von ca.  $1 \text{ meV}$  bei niedrigen Temperaturen bis auf ca.  $25 \text{ meV}$  bei Raumtemperatur.

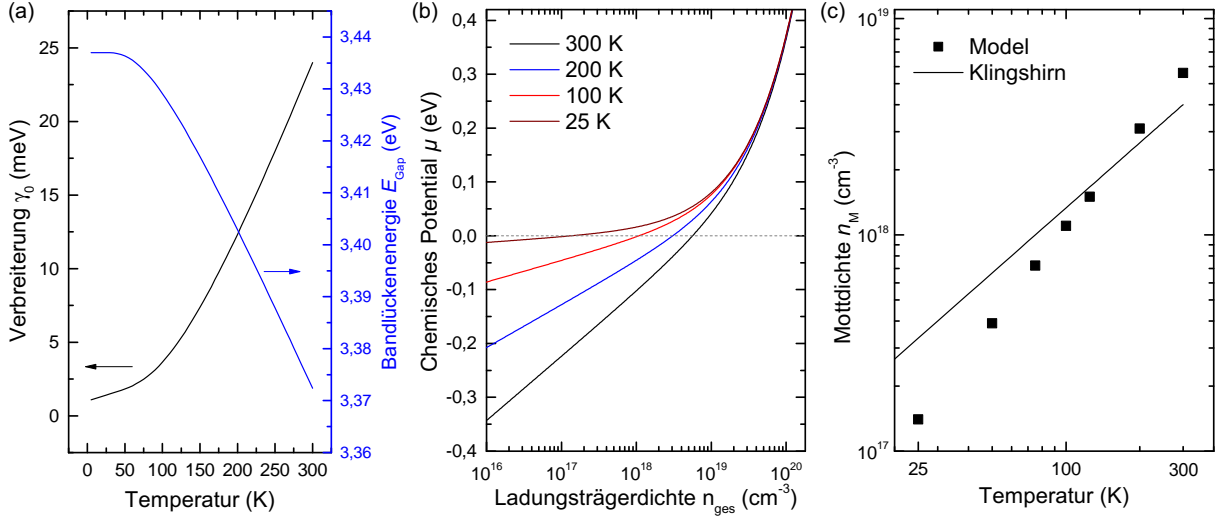


Abb. 3.5: (a) Darstellung der temperaturabhängigen Verbreiterung  $\gamma_0(T)$  nach Gl. 3.23 und der Bandlückenenergie  $E_{\text{Gap}}(T)$  von ZnO nach Gl. 2.2. (b) Berechnetes chemisches Potential in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte für die Temperaturen 25 K, 100 K, 200 K und 300 K für ZnO. (c) Temperaturabhängigkeit der berechneten Motttdichte von ZnO im Vergleich zum Modell nach Klingshirn *et al.* [90].

### Fermiverteilungen $f_i(\epsilon, T)$ und Motttdichte $n_{\text{Mott}}$

Die Fermiverteilungen  $f_i(\epsilon, T)$  der Elektronen und Löcher nach Gl. 3.7 sind für die Berechnung des chemischen Potential von entscheidender Bedeutung. Deren Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials ist in Abb. 3.5(b) dargestellt. Bei hohen Temperaturen sind hohe Ladungsträgerdichten erforderlich, um ein positives chemisches Potential und somit Besetzungsinversion zu erhalten ( $n_{\text{Mott}} \sim 5,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Mit abnehmender Temperatur kommt es bei gleicher Ladungsträgerdichte zu einem Anstieg des chemischen Potentials. Beispielsweise ist bei 25 K eine Ladungsträgerdichte von  $n_{\text{Mott}} \sim 1,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ausreichend, um ein positives chemisches Potential und somit Besetzungsinversion zu erzeugen. Weiterhin ist ein Abflachen des Anstiegs  $d\mu/dn_{\text{ges}}$  bei geringeren Ladungsträgerdichten zu erkennen. Das hat wiederum Folgen für die Abschirmlänge  $\lambda_s$  (siehe Gl. 3.2), die dadurch mit abnehmender Temperatur systematisch geringer wird. Dadurch wird bei geringeren Temperaturen bereits bei geringeren Ladungsträgerdichten der kritische Abstand  $\lambda_s^{\text{krit}} \leq a_B$ , erreicht, bei dem man näherungsweise die Motttdichte überschreitet. Die Entwicklung der temperaturabhängigen Motttdichte ist in Abb. 3.5(c) dargestellt. Zu erkennen ist ein nahezu linearer Anstieg der Motttdichte mit steigender Temperatur. Das Modell liefert ähnliche Werte wie ein Modell von Klingshirn *et al.* [145], welches auf der Annahme beruht, dass das Elektron-Loch-Plasma mithilfe der Boltzmannstatistik beschrieben werden kann. Ähnlich wie bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell ist eine Vorhersage der Motttdichte bei dem Modell von Klingshirn bei tiefen Temperaturen als stark fehlerbehaftet anzusehen, da der exzitonische Anteil zur Abschirmung vernachlässigt wird.

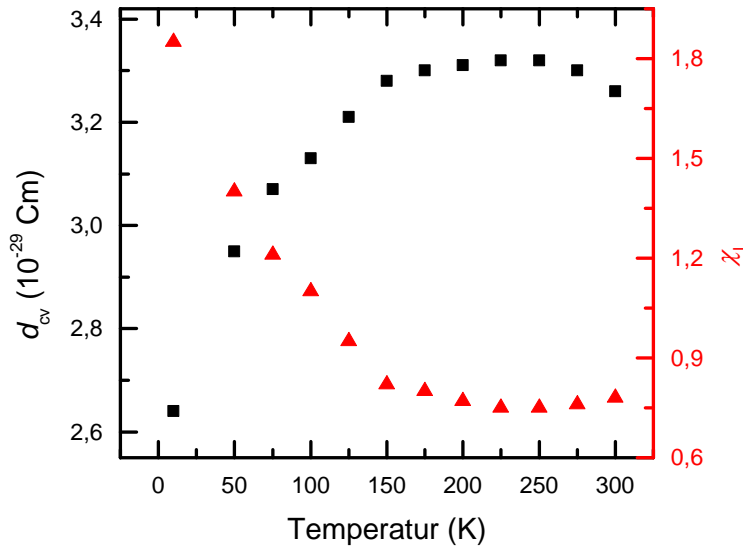


Abb. 3.6: Temperaturabhängigkeit der Modellparameter  $d_{cv}$  und  $\chi_L$  nach Anpassung der Berechnung im Fall geringer Ladungsträgerdichten an temperaturabhängige Ellipsometriedaten von ZnO aus Ref. [79].

### Berechnung von $\chi(E, n, T)$

Um die temperaturabhängige Suszeptibilität zu berechnen, sind die bereits diskutierten temperaturabhängigen Größen  $E_{\text{Gap}}(T)$ ,  $\gamma_0(T)$  und  $f_{i,\text{ex}}(T)$  für die Bestimmung von  $\chi_k^0(T)$  und  $V_{s,k,k'}(T)$  erforderlich. Weiterhin ist eine Anpassung der Modellparameter  $d_{cv}$  und  $\chi_L$  notwendig, um die berechneten Ergebnisse der Suszeptibilität an Literaturwerte anzupassen. Die Modellparameter  $d_{cv}$  und  $\chi_L$  wurden anhand von Ellipsometriedaten aus Ref. [79] in einem Temperaturbereich von 5 K bis 300 K für den Fall geringer Ladungsträgerdichten angepasst und sind in Abb. 3.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Dipolelement  $d_{cv}$  bis zu einer Temperatur von ca. 200 K ansteigt und dann in etwa konstant bleibt, wohingegen  $\chi_L$  zunächst abnimmt und ab 200 K ebenfalls etwa konstant bleibt. Abbildung 3.7 stellt den berechneten komplexen Brechungsindex für die Temperaturen 300 K, 200 K und 100 K für eine Auswahl an Ladungsträgerdichten von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dar. Zu erkennen ist eine Verschmälerung der Exziton-Resonanz mit abnehmender Temperatur. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei tieferen Temperaturen bereits geringere Ladungsträgerdichten ausreichen, um einen negativen Imaginärteil des Brechungsindex und damit optische Verstärkung zu erhalten. Dies ist eine Konsequenz der Temperaturabhängigkeit der Motttdichte. Diese nimmt wie zuvor beschrieben mit abnehmender Temperatur nahezu linear ab (siehe Abb. 3.5(c)).

## 3.4 Einbeziehung der Exzitonabschirmung

Die zuvor beschriebene Theorie überschätzt Abschirmungseffekte, da in den Gl. 3.2 und 3.3 nur die Abschirmlängen von ungebundenen Ladungsträgern in einem Plasma berücksichtigt werden. Unterhalb der Motttdichte ist ein Teil der Ladungsträger jedoch zu Exzitonen gebunden, deren Beitrag zur Abschirmung deutlich geringer ist als der von Ladungsträ-

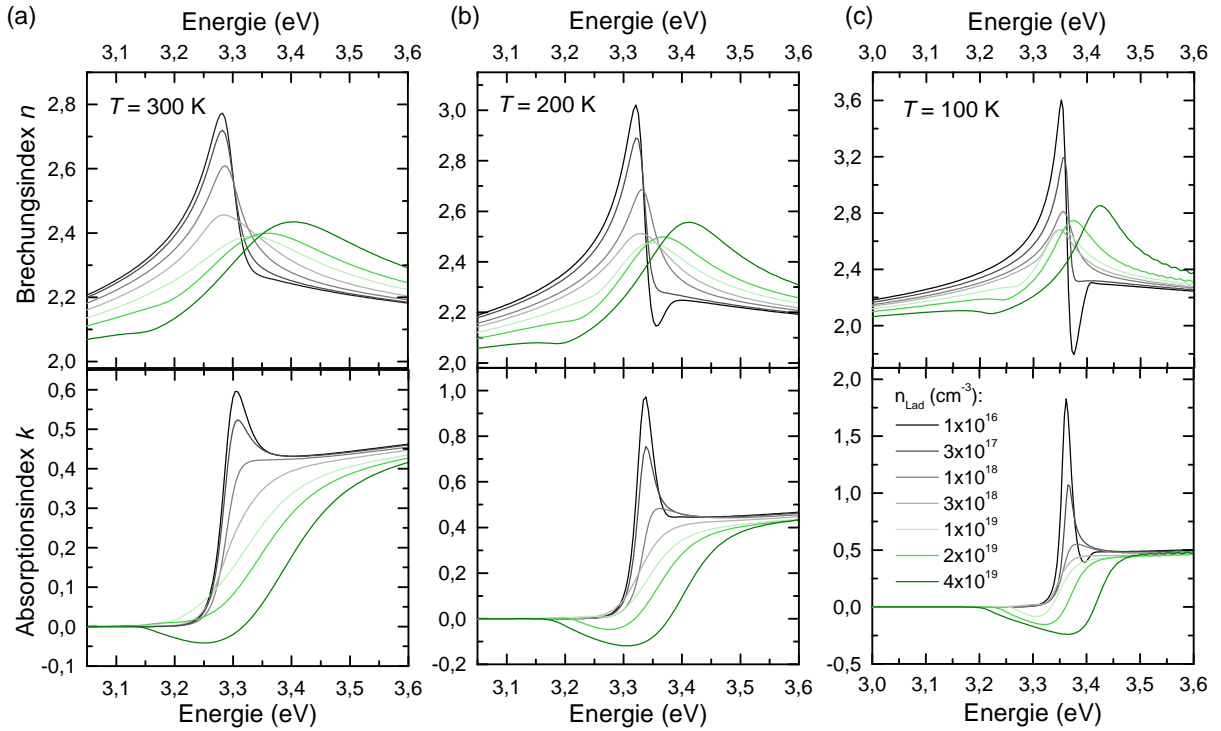


Abb. 3.7: Berechnung des komplexen Brechungsindex von ZnO für 300 K (a), 200 K (b) und 100 K (c) für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Bei niedrigen Temperaturen verschmälert sich die Exziton-Resonanz und es genügen geringere Ladungsträgerdichten um negative Imaginärteile und somit Verstärkung zu generieren.

gern. Unter Berücksichtigung einer Exzitonendichte ist die Beschreibung über das Ideal-Gas-Modell nach Gl. 3.6 nicht länger gültig. Daher wird im Folgenden das zuvor beschriebene Modell analog zu Versteegh *et al.* [140] modifiziert. Es bezieht die verringerte Abschirmung durch den exzitonischen Anteil ein. Zusätzlich wird im Rahmen dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit dieses Effekts diskutiert.

Die Besetzungsverteilung der nach der Bose-Statistik behandelten Exzitonen ist gegeben durch:

$$f_{\text{ex}}(\epsilon, \mu) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} - 1}, \quad (3.24)$$

wobei  $\mu = \mu_e + \mu_h$  das gesamte chemische Potential ist. Die Energie der Exzitonen ist definiert durch deren kinetische Energie und die vorhandene Abschirmung ( $\epsilon = \epsilon_{\text{kin}} - E_s$ ). Daher würden Exzitonen, deren kinetische Energie höher als die Bindungsenergie ist, in diesem Modell sofort dissoziieren. Für den Zusammenhang zwischen der Exzitonendichte und dem chemischen Potential gilt [140]:

$$n_{\text{ex}} = \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{2(m_e + m_h)}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-E_s}^0 d\epsilon f_{\text{ex}}(\epsilon, \mu) \sqrt{\epsilon + E_s}. \quad (3.25)$$

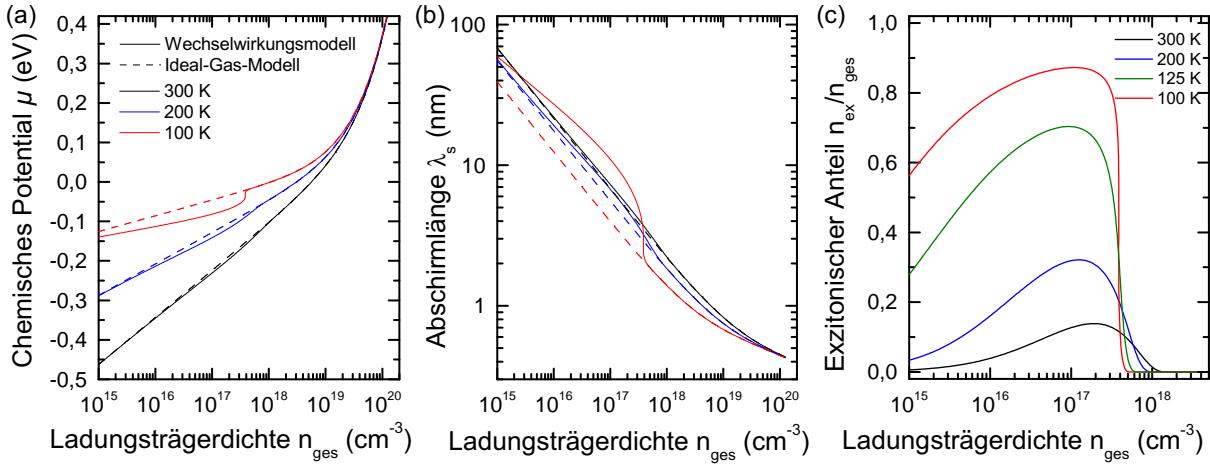


Abb. 3.8: Darstellung des chemischen Potentials (a), der Abschirmlänge  $\lambda_s$  (b) und des exzitonen Anteils  $n_{\text{ex}}/n_{\text{ges}}$  (c) von ZnO in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte für verschiedene Temperaturen. Für Ladungsträgerdichten, bei denen die Exzitonendichte signifikant gegenüber der Dichte freier Ladungsträger wird, kommt es zu einer starken Reduzierung des chemischen Potentials bzw. Erhöhung der Abschirmlänge im Vergleich zum Ideal-Gas-Modell. Der Einfluss des exzitonen Anteils unterhalb der Motttdichte nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu.

Da  $n_e = n_h$  gilt, ist die Gesamtdichte der Teilchen gegeben durch

$$n_{\text{ges}} = n_{\text{ex}} + n_e. \quad (3.26)$$

Die Gl. 3.25 und 3.26 sind implizit über die ladungsträgerdichteabhängigen Größen  $E_s$  und  $\mu$  gekoppelt, sodass eine numerische Berechnung erforderlich ist.

Um die Suszeptibilität in diesem Modell (Wechselwirkungsmodell) zu berechnen, wurde wie folgt vorgegangen. Im ersten Schritt wurde das ladungsträgerdichteabhängige chemische Potential wie zuvor beschrieben mittels Gl. 3.6 ohne jeglichen exzitonen Einfluss berechnet. Mittels der Gl. 3.3, 3.4 und 3.5 wurden anschließend die zugehörigen Werte der Abschirmlänge  $\lambda_s$ , -energie  $E_s$  und der renormalisierten Bandlückenenergie  $E_{\text{Gap}}$  berechnet. Mit den Ergebnissen für den Fall ohne exzitonen Einfluss wurde dann iterativ die Gesamtdichte mittels Gl. 3.26 mit der zugehörigen Abschirmlänge  $\lambda'_s$ , -energie  $E'_s$ , Bandlückenenergie  $E'_{\text{Gap}}$  und dem entsprechenden chemischen Potential  $\mu$  berechnet. Das chemische Potential und die Abschirmlänge sind in Abb. 3.8 als durchgezogene Linien für 100 K, 200 K und 300 K dargestellt. Im Vergleich zum Ideal-Gas-Modell ist das chemische Potential durch die vorhandene Exzitonendichte unterhalb der Motttdichte reduziert. Bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) ist dieser Effekt sehr gering. Der Einfluss der Temperatur wird im nächsten Abschnitt erläutert. Entsprechendes gilt für die Abschirmlänge  $\lambda_s$ . Da Exzitonen eine geringere Abschirmung verursachen als Ladungsträger, vergrößert sich die Abschirmlänge bei Raumtemperatur in geringem Maße (schwarze Linie in Abb. 3.8(b)). Der exzitonen Anteil  $n_{\text{ex}}/n_{\text{ges}}$  gibt das Verhältnis der



Exzitonendichte zur Gesamtladungsträgerdichte an und ist in Abb. 3.8(c) dargestellt. Dieser erreicht im Bereich von  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis ca.  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ein Maximum.

Für den Exziton-Bohrradius  $a_B \sim 1,8 \text{ nm}$  ist die mittlere Anzahl an Ladungsträgern pro Volumeneinheit  $V_{a_B} = \frac{4}{3}\pi a_B^3$  bei geringen Ladungsträgerdichte so gering, dass Elektronen und Löcher ihre wechselseitige Anziehung kaum spüren und größtenteils ungebunden bleiben. Bei der Dichte von  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} = 1 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-3} = 2,4 \times 10^{-5}/V_{a_B}$  sind daher nur  $2,4 \times 10^{-5}$  Ladungsträger pro Volumeneinheit  $V_{a_B}$  vorhanden. Mit steigender Ladungsträgerdichte nimmt diese Anzahl zu, sodass kontinuierlich immer mehr Ladungsträger zu Exzitonen gebunden sind, bis schließlich der exzitonische Anteil einen maximalen Wert annimmt. Mit weiter steigender Ladungsträgerdichte verursachen Abschirmeffekte die Dissoziation der vorher vorhandenen Exzitonen, wodurch es zu einem starken Abfall des exzitonischen Anteils in Abb. 3.8(c) kommt.

## Einfluss der Temperatur

Entscheidenden Einfluss auf den exzitonischen Anteil hat die Temperatur. Bei Raumtemperatur beträgt der maximale exzitonische Anteil ca. 14%. Zusammen mit dem geringen Einfluss auf das chemische Potential kann daraus gefolgert werden, dass der exzitonische Einfluss bei Raumtemperatur in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Diese Tatsache legt ebenfalls den Schluss nahe, dass der Laserprozess bei Raumtemperatur nicht exzitonischer Natur ist, sondern durch optische Verstärkung durch das Elektron-Loch-Plasma hervorgerufen wird. Von großem Interesse ist jedoch das entsprechende Verhalten bei tieferen Temperaturen, da wie in Abb. 3.8(c) dargestellt zu erwarten ist, dass aufgrund der Boltzmann-Statistik die vorhandene Zahl der Exzitonen deutlich zunimmt. Dafür ist von entscheidender Bedeutung, wie stark sich der exzitonische Anteil  $n_{\text{ex}}/n_{\text{ges}}$  mit sinkender Temperatur ändert und wie groß der resultierende Einfluss auf das chemische Potential und die Abschirmlänge ist. Abbildung 3.8(c) zeigt den exzitonischen Anteil im Temperaturbereich von 100 K bis 300 K. Es ist zu erkennen, dass dieser bei niedrigen Temperaturen stark ansteigt und bei 100 K bereits einen Wert von ca. 90% in einem weiten Ladungsträgerdichtebereich um  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  annimmt. Im Übergangsbereich zu höheren Ladungsträgerdichten (um die Mottdichte herum) wird der Abfall des exzitonischen Anteils mit abnehmender Temperatur sehr steil, sodass für die Berechnung eine entsprechend kleine Schrittweite  $s$  (siehe Gl. 3.9) gewählt werden muss. Es stellt sich heraus, dass dieser steile Abfall bei niedrigen Temperaturen Probleme bei der numerischen Berechnung des chemischen Potentials und der Abschirmlänge hervorruft. Um die Berechnung auch für Temperaturen unterhalb von 100 K durchführen zu können, müsste die entstehende Singularität numerisch behandelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Berechnung des komplexen Brechungsindex nur für Temperaturen oberhalb von 100 K durchgeführt.

Unter Verwendung der Exzitonendichte über Gl. 3.25 und der zuvor diskutierten Tem-



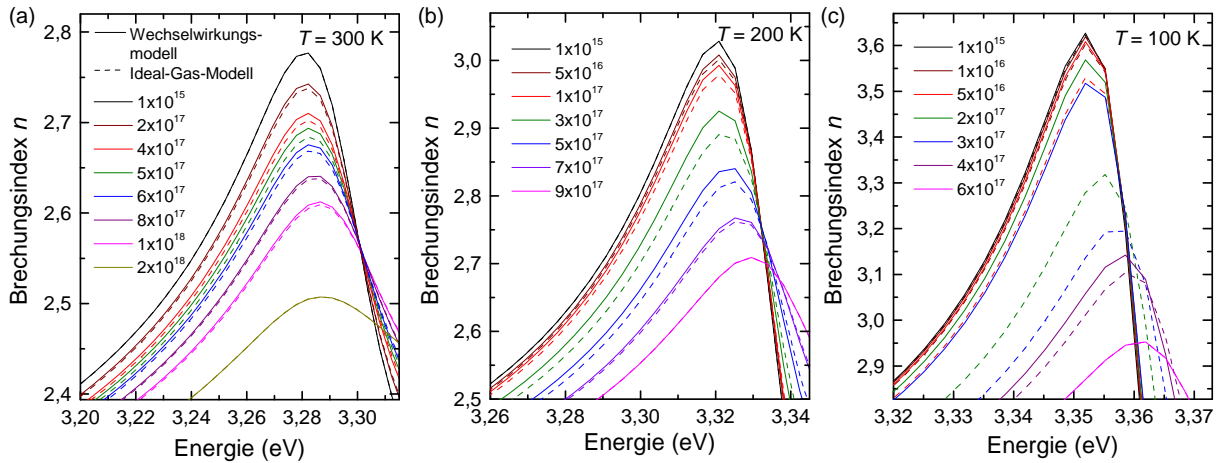


Abb. 3.9: Vergleich des berechneten Brechungsindex von ZnO im Ideal-Gas-Modell und im Wechselwirkungsmodell für 300 K (a), 200 K (b) und 100 K (c). Der Einfluss der Exzitonendichte steigt mit abnehmender Temperatur von einer maximalen Modellabweichung von 0,3 % bei 300 K und 1,1 % bei 200 K bis zu 10,1 % bei 100 K signifikant an.

peraturabhängigkeiten der Größen  $E_{\text{Gap}}(T)$ ,  $\gamma_0(T)$  und  $f_{i,\text{ex}}(T)$  nach Gl. 3.22, 3.23 und 3.24 findet man für das modifizierte chemische Potential den in Abb. 3.8(a) dargestellten Verlauf. Durch die mit abnehmender Temperatur signifikant werdende Exzitonendichte (siehe Abb. 3.8(c)) wird das chemische Potential unterhalb der Motttdichte reduziert. Im Übergangsbereich zu höheren Ladungsträgerdichten kommt es durch die stark abfallende Exzitonendichte zu einem starken Anstieg des chemischen Potentials. Abbildung 3.8(b) stellt die Auswirkungen der vorliegenden Exzitonendichte auf die Abschirmlänge  $\lambda_s$  dar. Bei niedrigen Temperaturen kommt es zu einer starken Erhöhung der Abschirmlänge im betreffenden Ladungsträgerdichtebereich im Vergleich zum Ideal-Gas-Modell.

Mit den modifizierten Größen der Abschirmlänge, -energie, Bandlückenenergie und des chemischen Potentials wurde nun, wie zuvor beschrieben, die Suszeptibilität und der Brechungsindex berechnet. Der mittels Gl. 3.19 berechnete Realteil  $n$  ist in Abb. 3.9 den zuvor gezeigten Ergebnissen des Ideal-Gas-Modells für die Temperaturen 300 K, 200 K und 100 K gegenübergestellt. Die größten Abweichungen zwischen Ideal-Gas-Modell und Wechselwirkungsmodell treten für solche Ladungsträgerdichten auf, bei denen die Exzitonendichte ihr Maximum erreicht (siehe dazu im Vergleich Abb. 3.8(c)). Bei 300 K (Abb. 3.9(a)) ist dies für die Ladungsträgerdichte von  $4 \times 10^{17}$  cm $^{-3}$  der Fall, was hier zu einer Abweichung des Brechungsindex von 0,36 % führt. Der Unterschied zwischen den Modellen vergrößert sich signifikant bei niedrigen Temperaturen. Bei 200 K beträgt die Abweichung ca. 1,2 % und bei 100 K bereits ca. 10,1 %. Aufgrund der Ungewissheit über den exzitonischen Einfluss zur Abschirmung und wegen der numerischen Probleme bei niedrigen Temperaturen, wurde der ladungsträgerdichteabhängige Brechungsindex im Rahmen dieser Arbeit nur für Temperaturen  $T \geq 100$  K berechnet. In diesem Temperaturbereich ist das Ideal-Gas-Modell eine gute Näherung.



## 4 Experimentelle Verfahren

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Methoden zur Herstellung von Halbleiter-Nano- und Mikrostrukturen vorgestellt. Für ZnO sind die Wachstumsbedingungen hinreichend bekannt, sodass auf Wachstumsprotokolle aus vorhergehenden Arbeiten zurückgegriffen wurde [37, 146]. Das Wachstum von CuI-basierten Nano- und Mikrostrukturen war aus der Literatur nicht bekannt. Ein Wachstumsprozess zur Herstellung von CuI-Mikrodrähten wird im Folgenden detailliert beschrieben. Die CuI-Mikrodrähte wurde in Zusammenarbeit mit S. Blaurock (Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. H. Krautscheid) hergestellt. Außerdem werden die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Präparationsmethoden vorgestellt, die angewandt wurden, um die Proben herzustellen, an denen Einzelstrukturanalysen durchgeführt wurden. Weiterhin werden in diesem Kapitel die Methoden beschrieben, die genutzt wurden, um die strukturellen und optischen Eigenschaften von einzelnen Nano- und Mikrostrukturen zu untersuchen.

### 4.1 Herstellung von Halbleiter-Nano- und Mikrostrukturen

#### 4.1.1 ZnO-Nano- und Mikrostrukturen

Halbleiter-Nano- und Mikrostrukturen werden üblicherweise aus der Gasphase in einem CVD-Prozess (engl.: *chemical vapor deposition* – CVD) unter Ausnutzung des Vapor-Liquid-Solid (VLS) Mechanismus hergestellt. Dieser Prozess wurde von Wagner und Ellis für Silizium-Nanodrähte beschrieben [11]. Beim VLS-Wachstum tritt ein Material als Katalysator auf, welches einen geringeren Schmelzpunkt als das abzuscheidende Material hat. Im Fall von ZnO kann das Gold (Au), oder bei selbstkatalytischem Wachstum ZnO selbst sein. Substrate, die mit dem Katalysator beschichtet sind (dünne Goldschicht  $< 10$  nm oder kolloidal), werden auf eine Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Katalysators und des Quellmaterials geheizt, sodass der Katalysator flüssig wird und nm-große Tröpfchen bildet. Über einen Gasstrom wird dann Quellmaterial bereitgestellt (siehe Abb. 4.1(a)). Dieses wird aus der Gasphase am Katalysatortropfen absorbiert. Dabei bildet sich ein Eutektikum zwischen dem Quellmaterial und dem Katalysator. Die

stetige Quellmaterialzufuhr führt dazu, dass die Sättigungskonzentration erreicht wird und Quellmaterial in fester Phase zwischen Katalysatortropfen und Substrat kristallisiert. Wird über einen längeren Zeitraum Quellmaterial nachgeliefert, bildet sich ein Draht aus. Die Löslichkeit des Katalysatormaterials im Quellmaterial ist im Fall von Au/ZnO sehr gering, sodass die Au-Atome nicht in die Nanodrähte eingebaut werden, sondern als Tropfen auf dem Nanodraht zurückbleiben. Die Dimensionen der resultierenden Nanodrähte werden zum einen durch die Abmessungen der Katalysatortropfen festgelegt, können aber weiterhin über die Wachstumszeit und das Quellmaterialangebot variiert werden. Beim selbstkatalytischen Wachstum von ZnO-Nano- und Mikrostrukturen bildet sich bei erhöhten Temperaturen metallisches Zn auf der Substratoberfläche, welches den Ausgangspunkt für das VLS-Wachstum darstellt [147, 148]. Dabei ist die (0001)-Oberfläche die aktive katalytische Fläche, sodass das Wachstum entlang der  $c$ -Achse stattfindet.

Der Begriff *karbothermale Verdampfung* bezeichnet einen CVD-Prozess, bei dem Kohlenstoff dem Quellmaterial als Reduktionsmittel zugefügt wird. Dieser Prozess hat sich für die Herstellung von ZnO-Nano- und Mikrostrukturen etabliert. Dabei bindet der zugefügte Kohlenstoff einerseits den Sauerstoff, sodass die Zn-Atome in die Gasphase übergehen können und verringert andererseits die Sublimationstemperatur von ZnO. Dabei kann der Zn-Partialdruck über die Reaktionstemperatur gesteuert werden [149].

### ZnO-Nanodrähte

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ZnO-Nanodrähte wurden in Zusammenarbeit mit M. Ogrisek (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik, Arbeitsgruppe von Prof. C. Ronning) in einem CVD-Reaktor (3-Zonen-Ofen, Firma Carbolite Gero GmbH) bei einer Wachstumstemperatur von 1050 °C hergestellt. Das verdampfte Quellmaterial (ZnO/C-Gemisch) wird dabei über ein Gasgemisch aus Ar und O<sub>2</sub> (je 10 sccm) auf ein Substrat geleitet, welches mit einer 200 nm dicken, gesputterten ZnO Schicht bedeckt war und bei niedrigeren Temperaturen im 3-Zonen-Ofen liegt (siehe Abb. 4.1(a)). Der Einfluss der Wachstumsparameter wie Druck, Temperatur und Wachstumszeit wurde in vorherigen Arbeiten detailliert untersucht [146, 150, 151]. Hier wurde ein Druck von 120 mbar und eine Wachstumszeit von 30 min gewählt. Die hergestellten Nanodrähte sind typischerweise zufällig auf dem Substrat orientiert (Nanodrahtensemble), sind einkristallin und weisen Durchmesser im Bereich von 100 nm bis 400 nm und Längen von bis zu mehreren zehn Mikrometern auf. Eine schematische Darstellung des Rohrofens mit Quellmaterialschieffchen und Si-Substrat ist in Abb. 4.1(a) dargestellt. Die Abb. 4.2(a) zeigt ein Ensemble von Nanodrähten nach dem Wachstumsprozess.

### ZnO-Mikrodrähte

Zur Herstellung von ZnO-Mikrodrähten wurde ein gepresstes Target aus ZnO (99,997 %) und Kohlenstoff (99,999 %) im Massenverhältnis 1:1 in einem Quarzrohr platziert. Dieses wurde in einem Rohrofen (HTRH70, Carbolite Gero GmbH) auf eine Temperatur im Bereich von 1000 °C bis 1200 °C aufgeheizt. Dabei wurde Argon als Trägergas verwendet,

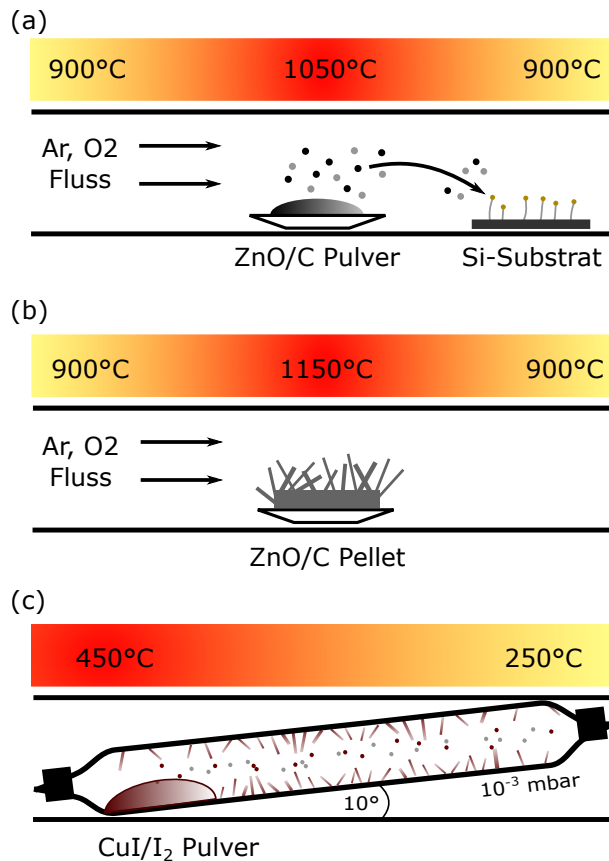


Abb. 4.1: Schematische Darstellung verschiedener CVD-Wachstumsprozesse zur Herstellung von: (a) ZnO-Nanodrähten, (b) ZnO-Mikrodrähten und (c) CuI-Mikrodrähten. Das Quarzrohr in (c) ist an beiden Enden durch Absmelzen versiegelt worden und weist einen Neigungswinkel von ca. 10° bzgl. der Horizontalen auf. Die Wachstumsparameter: Röhrendruck, Gasfluss und Ofentemperatur können bei jedem Wachstumsprozess manuell geregelt werden.

um den Gastransport zu steuern. Das Quarzrohr wird nicht zusätzlich abgepumpt, sodass der Wachstumsprozess unter Umgebungsdruck stattfindet. Als Wachstumszeit für ZnO-Mikrodrähte wurden 30 min bis 60 min gewählt. Bei Temperaturen um 1000 °C wird das im Target enthaltene ZnO reduziert und teilweise verdampft. Aufgeschmolzenes Zn dient als flüssige Phase für das VLS-Wachstum. Das Prozessschema ist in Abb. 4.1(b) dargestellt. Auf diese Weise entstehen Mikrodrähte mit Durchmessern zwischen 500 nm und 20 µm und mit Längen bis zu mehreren Millimetern. Die Abb. 4.2(b) zeigt das hergestellte Ensemble von Mikrodrähten auf dem Target.

### ZnO-Tetrapods

Da die Herstellung von Nano- und Mikrostrukturen selbstorganisiert erfolgt und stark von den Wachstumsbedingungen abhängt, beeinflussen kleine Veränderungen der Wachstumsparameter das Wachstumsverhalten deutlich. So kommt es, dass sich beim Herstellungsprozess von Mikrodrähten parallel auch Nanopartikel bilden. Diese haben oft die Form eines Tetrapods. Hier lagert sich das Quellmaterial nicht an der Grenzfläche zwischen Katalysatortropfen und Substrat an, sondern es bildet sich eine Grenzfläche im Zentrum des Katalysatortropfens, von der aus das Wachstum in vier Raumrichtungen stattfindet. Die Geometrie der auf diese Weise erzeugten Nanopartikel kann stark variieren. In dieser Arbeit wurden Tetrapods mit Beinlängen von (0,5 – 5) µm und -durchmessern von (100 – 500) nm hergestellt.

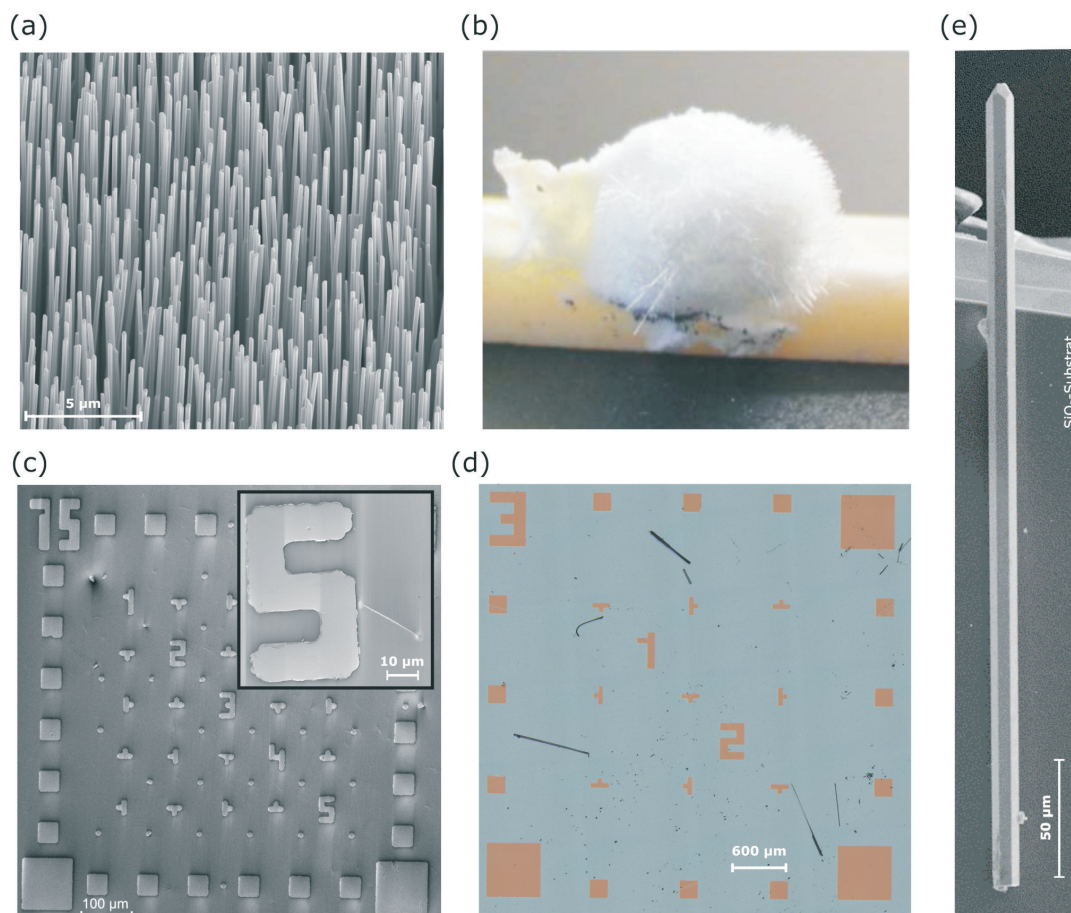


Abb. 4.2: (a) REM-Aufnahme eines ZnO-Nanodraht-Ensembles. Diese weisen Durchmesser im Bereich von 100 nm bis 400 nm und Längen von ca. 20 µm auf. (b) Fotografie eines ZnO-Mikrodraht-Ensembles, welches auf dem gepressten Target gewachsen ist. (c) REM-Aufnahme eines SiO<sub>2</sub>-Substrats mit Markerstruktur für Untersuchungen an einzelnen Nanodrähten. Das Inset in (c) zeigt die REM-Aufnahme eines identifizierten Nanodrahtes neben einer definierten Struktur. (d) Lichtmikroskopaufnahme eines SiO<sub>2</sub>-Substrats mit Markerstruktur für Untersuchungen an einzelnen Mikrodrähten. Darauf sind neben definierten Strukturen mehreren CuI-Mikrodrähte und Nanopartikel zu erkennen. (e) REM-Aufnahme eines ZnO-Mikrodrahts, der mittels Akupunkturnadel über eine Substratkante gelegt wurde und anschließend im FIB-System mit Pt am Substrat fixiert wurde.

### 4.1.2 CuI-Mikrodrähte

Aufgrund der verschiedenen Phasen von CuI ist dessen Wachstum in einkristalliner Form sehr schwer zu erreichen. Eine Übersicht über mögliche Wachstumsmethoden und die resultierenden Strukturtypen ist in Ref. [44] gegeben. Die Abb. 4.3(a) zeigt eine Zusammenstellung an Geometrien, die sich beim Wachstum mittels einer Gel-Methode ausbilden können [152]. Von Grundmann *et al.* [44] wurde gezeigt, dass über einen Iod-Verdampfungsprozess hergestellte CuI-Dünnschichten in polykristalliner Form entstehen. Dies hat eine hohe Oberflächenrauheit zur Folge. Das Wachstum von Nano- und Mikrostrukturen beschränkte sich in der Literatur bisher auf ungeordnete Flocken und Partikel.



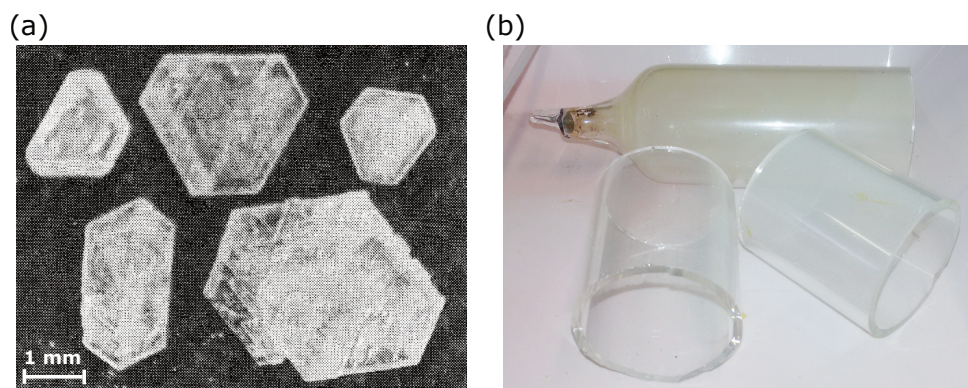


Abb. 4.3: (a) Photographie von CuI-Kristallen, hergestellt über eine Gel-Methode, aus [152]. (b) Aufgeschnittenes Glasrohr nach dem Wachstumsprozess mit CuI-Mikrodrähten an den inneren Glaswänden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CuI-Mikrodrähte wurden von S. Blaurock hergestellt. Diese weisen Durchmesser im Bereich von 500 nm bis 50  $\mu\text{m}$  und Längen bis zu mehreren Millimetern auf. Der hier verwendete Wachstumsprozess wurde an dem von Goto *et al.* [58] im Jahr 1968 angewandten Prozess, für die Herstellung von CuI-Dünnschichten, ausgerichtet und modifiziert. Das Prozessschema ist in Abb. 4.1(c) dargestellt. Dabei wird das Quellmaterial 0,58 g CuI (99,995%, Carl Roth) und 1,22 g Iod (99,5%, Alfa Aesar) in ein Glasrohr (Duranglas, Durchmesser von 3,5 cm und Länge von 25 cm) gefüllt. Zunächst wird das Glasrohr mit den vermischten Feststoffpulvern in flüssigem Stickstoff abgekühlt, um das Abdampfen von Iod zu verhindern. Anschließend wird es bis zu einem Enddruck von  $< 10^{-3}$  mbar evakuiert und schließlich an den beiden Enden abgeschmolzen und dadurch versiegelt. Das versiegelte Glasrohr wird im Zentrum eines Drei-Zonen-Ofens mit einem linearen Temperaturprofil zwischen 250 °C und 450 °C unter einem Winkel von 10° bzgl. der Horizontalen platziert. Dabei befindet sich das Quellmaterial bei der Maximaltemperatur 450 °C. Beim Heizprozess verdampft das zusätzlich zum CuI-Pulver zugefügte Iod und stellt dadurch eine Iod-reiche Umgebung für das Mikrodrahtwachstum bereit. Der Iod-Partialdruck im abgeschlossenen Glasrohr wurde zu 840 mbar abgeschätzt. Die Wachstumszeit beträgt vier Wochen. Die Reproduzierbarkeit des Wachstumsprozesses wurde bestätigt. Abschließend wurde das Glasrohr aufgeschnitten (siehe Abb. 4.3(b)). Die größte Anzahl an Mikrodrähten wurde im Zentrum des Glasrohrs gefunden.

## 4.2 Präparation von Einzelstrukturen

Um gezielt einzelne Nano- und Mikrostrukturen an verschiedenen Messplätzen und mit verschiedenen Methoden untersuchen zu können, müssen diese in geringer Dichte auf ein Substrat übertragen werden, welches ein einfaches Wiederfinden der Strukturen ermöglicht. Um Nanodrähte zu transferieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit die trockene

Imprinttechnik angewandt. Dabei wird ein gereinigtes Substrat leicht auf das Nanodrahtensemble gedrückt, sodass einige Nanodrähte abbrechen und durch Van-der-Waals-Kraft auf der Substratoberfläche haften bleiben. Insbesondere bei einzelnen Nanodrähten ist bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften entscheidend, dass das Substrat einen deutlich geringeren Brechungsindex aufweist, als das Nanodrahtmaterial. So kann das Eindringen des Lichtfeldes in das Substrat und somit der optische Verlust während der Wellenleitung stark reduziert werden. Auf hochbrechenden Materialien wie Si oder Au sind die Wellenleitungsverluste so hoch, dass Laseroszillationen deutlich höhere Schwellwerte aufweisen [153]. Als Substratmaterial wurde hier thermisch auf Si gewachsenes  $\text{SiO}_2$  mit einer Dicke von ca.  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  gewählt. Auf die Substrate wurden vor dem Transfer der Nanodrähte mittels Fotolithografie und Elektronenstrahlbedampfen Titan/Gold-Markierungen aufgebracht. Die Kantenlängen der einzelnen Strukturen werden dabei über die Lithografieschritte vorgegeben. Für Mikrodrähte wurde eine Markerstruktur mit größeren Strukturabständen als für Nanodrähte entworfen, sodass die Mikrodrähte nicht auf den Metallstrukturen liegen. In den Abb. 4.2(c) und 4.2(d) sind die Markerfelder zur Untersuchung von einzelnen Nanodrähten bzw. Mikrodrähten dargestellt. Damit ist die einfache Identifizierung einzelner Strukturen möglich, sodass diese wiederholt untersucht werden können.

Die Präparation von Mikrodrähten erfolgte manuell mithilfe einer Akupunkturadel. Dazu wurde die Spitze der Akupunkturadel mit einer kleinen Menge Epoxidharz versehen. Damit können gezielt einzelne Mikrodrähte aus dem Wachstumsensemble entnommen werden und auf ein Markersubstrat transferiert werden (siehe Abb. 4.2(d)). Das Epoxidharz härtet nach kurzer Zeit aus und haftet gut am Substrat.

Für spezielle Anwendungen, wie beispielsweise Ellipsometrie, kann es hilfreich sein, keine Grenzfläche zwischen der Halbleiterstruktur und dem Substrat zu haben. Um dies zu gewährleisten, können Nano- und Mikrodrähte so präpariert werden, dass ein Teil über die Substratkante hinausragt. Die Abb. 4.2(e) zeigt die REM-Aufnahme eines  $\text{ZnO}$ -Mikrodrahts, der mithilfe einer Akupunkturadel über die Substratkante gelegt wurde und anschließend im FIB-Dualsystem mit Platin am Substrat befestigt wurde.

Beim Wachstumsprozess der Mikrodrähte entstehen ebenfalls Nanopartikel mit tetrapodförmiger Geometrie (Tetrapods). Mithilfe einer Pinzette wurde eine Vielzahl von Mikrodrähten aus dem Wachstumsensemble entnommen und auf ein Substrat gestreut. Dabei werden neben den Mikrodrähten auch Tetrapods transferiert. Diese können auf den zuvor beschriebenen Markerstrukturen ebenfalls identifiziert und wiederholt untersucht werden.



## 4.3 Messmethoden

### 4.3.1 Realstruktur

#### Rasterelektronenmikroskopie - REM

Zur hochaufgelösten Bildgebung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nano- und Mikrostrukturen wurde das FIB-Dualsystem der Firma FEI (FEM-FIB Nova NanoLab-200) verwendet. Dieses ist mit einer Feldemissionskathode ausgestattet und erreicht eine Auflösung bis zu 2 nm. Zu beachten ist, dass die REM-Untersuchung der Nano- und Mikrostrukturen meist erst nach der optischen Charakterisierung erfolgte, um durch den Elektronenstrahl hervorgerufene Wechselwirkungen und Schädigungen zu vermeiden. Detaillierte Informationen über die REM-Technik sind in Ref. [154] zu finden.

#### Energiedispersive Röntgenspektroskopie - EDX

Mit EDX (engl.: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) ist die Detektion der Elemente schwerer als Kohlenstoff mit einer Auflösung von ca. 1 at% möglich. Insbesondere Elemente mit hoher Ordnungszahl können durch die bessere energetische Auflösung im Vergleich zu denen niedriger Ordnungszahl sehr gut identifiziert werden. Die Bestimmung der Elementkonzentration für Elemente mit Ordnungszahlen  $Z < 10$  ist nur schlecht möglich. Der in dieser Arbeit genutzte EDX-Detektor ist stickstoffgekühlt und befindet sich im FEM-FIB Nova NanoLab-200-System der Firma FEI, mit dem auch die REM-Untersuchungen durchgeführt wurden. Damit wurden Punktanalysen der elementspezifischen Röntgenintensität als Funktion der Anregungsposition durchgeführt.

#### Röntgendiffraktometrie - XRD

Die Kristallstruktur einzelner CuI-Mikrodrähte wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-ray diffraction* – XRD) untersucht. Die Messungen wurden von V. Gottschalch und S. Blaurock (beide Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. H. Krautscheid) an einem Philips X'Pert Röntgendiffraktometer durchgeführt. Bei dieser Methode wird die von einer Kupferanode erzeugte Röntgenstrahlung ( $\lambda_{\text{K}_\alpha} = 0,154 \text{ nm}$ ) auf die zu untersuchende Probe unter einem Winkel  $\Theta$  eingestrahlt. Die reflektierte Röntgenstrahlung wird unter einem gewissen Winkel mit Hilfe eines Röntgendetektors gemessen. Fällt der Röntgenstrahl unter einem Winkel  $\Theta$  auf zueinander parallel verlaufende Netzebenen eines Kristall ein, so kann unter der Bedingung konstruktiver Interferenz der Abstand  $d_{\text{hkl}}$  der reflektierenden Netzebenen bestimmt werden:

$$2d_{\text{hkl}} \sin \Theta = n\lambda. \quad (4.1)$$

Durch die Winkelposition der Reflexe in einem  $2\Theta - \omega$ -Scan können Rückschlüsse auf die Kristallphase und die zugehörigen Gitterkonstanten gezogen werden.

Zur Untersuchung der Kristallbildung wurden weitere Röntgenbeugungsexperimente an einzelnen CuI-Mikrodrähte mit einem Stoe IPDS 2T Röntgendiffraktometer unter Verwendung von Molybdän  $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator,  $\lambda_{K_\alpha} = 0,071$  nm, Röntgenlichtleiteroptik) durchgeführt. Die Sammlung der Daten erfolgte durch Scannen um den Winkel  $\omega$  mit einer Scanbreite von  $1.5^\circ$ . Die Reflexe der verzwillingten Kristalle wurden mit dem Programm XAREA der Firma Stoe integriert und separiert. Die Strukturen der Zwillingskomponenten wurden durch die sog. Patterson-Methode unter Verwendung des Programms SHELXS-97 [155] aufgelöst. Weiterhin wurde dieses Programm genutzt, um die Struktur der Zwillingskomponenten zu verfeinern.

### 4.3.2 Optische Untersuchungen

In dieser Arbeit wurde die Photolumineszenz von einzelnen ZnO- und CuI-Nano- und Mikrostrukturen untersucht. Dabei wird das Halbleitermaterial optisch angeregt. Nach der Anregung können die erzeugten Ladungsträger strahlend rekombinieren, wobei die ausgesandten Photonen Informationen über Bandlückenenergie und Energieniveaus von Störstellen und Defekten, liefern. Dies ermöglicht u.a. Untersuchungen von Exzitonen, Akzeptor-/Donatorbindungsenergien, Defektzuständen und bei gepulster Anregung deren Rekombinationsdynamik. Auch die Materialqualität kann Anhand der Intensitätsverhältnisse der bandkantennahen- und Defektemission beurteilt werden.

#### Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) wird die zu untersuchende Probe oft mit monochromatischen Photonen angeregt. Diese werden typischerweise in einem Anregungslaser erzeugt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Detektionssysteme genutzt, um die PL einzelner Nano- und Mikrostrukturen zu untersuchen. Dazu wurden zwei separate Aufbauten genutzt.

Am makro-PL-Aufbau wurde in Zusammenarbeit mit G. Benndorf die Dynamik einzelner Übergänge in CuI-Mikrodrähten bei der Temperatur 2 K untersucht. Dazu wurde ein System bestehend aus Monochromator (Horiba, Jobin Yvon, HR320, 2400 Linien/mm), CCD-Kamera (Jobin Yvon, Symphony II) und zeitkorreliertem Einzelphotonzählen genutzt. Dieses System bietet eine Energieauflösung von ca. 0,3 meV und eine Zeitauflösung von ca. 20 ps. Als Anregungslaser wurde ein fs-gepulster Ti:Sa-Laser (Coherent Mira, (700 - 900) nm, 200 fs, 76 MHz) benutzt. Der Spotdurchmesser des Anregungslasers beträgt nach der Fokussierung auf die Probenoberfläche mittels einer Linse ca. 100  $\mu\text{m}$ . Details zu diesem Aufbau sind der Ref. [156] zu entnehmen.

#### Mikro-Photolumineszenz ( $\mu$ -PL)-Aufbau

Am  $\mu$ -PL-Aufbau wurden die PL-Eigenschaften einzelner ZnO- und CuI-Nano- und Mikrostrukturen orts- und zeitaufgelöst untersucht. Abbildung 4.4 zeigt das Schema

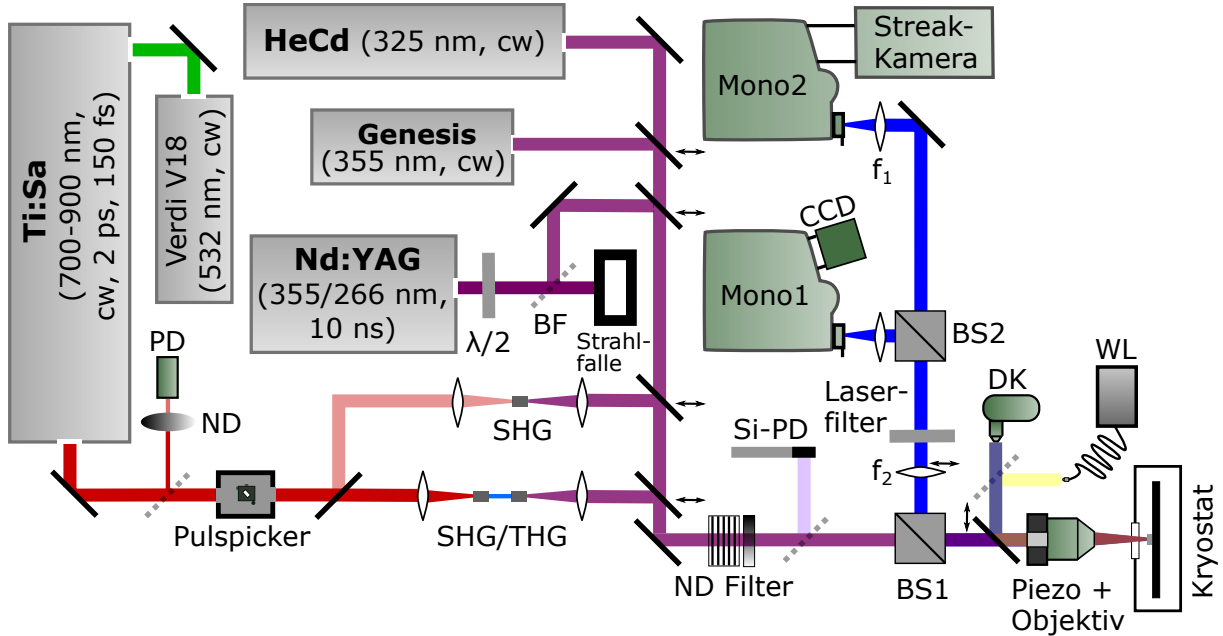


Abb. 4.4: Prinzipskizze des  $\mu$ -PL Aufbaus. Dargestellt sind die Strahlengänge der genutzten Laser (Ti:Sa, Nd:YAG, HeCd, Genesis), wichtige optische Elemente, sowie die Komponenten zur Anregung und Detektion der Probenemission (blau dargestellt).

des in dieser Arbeit verwendeten  $\mu$ -PL-Aufbaus. Damit wurden sowohl zeitintegrierte, als auch zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Als Anregungsquellen standen zwei kontinuierlich emittierende Laser (Kimmon HeCd, 325 nm, 15 mW und Coherent Genesis, 355 nm, bis zu 100 mW), ein ns-gepulster Laser (Innolas Spitlight Nd:YAG, 266 nm oder 355 nm, 7 ns, (1 – 5) mJ, 100 Hz) und ein ps/fs-gepulster Laser (Coherent Mira HP Ti:Sa, (700 - 900) nm, 2 ps bzw. 200 fs, 40 nJ, 76 MHz) zur Verfügung. Die niederenergetische Ausgangsstrahlung des Ti:Sa-Lasers wurde mittels eines BBO-Kristalls (Beta-Bariumborat,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bzw. in einem Time-Plate Tripler (Minioptic Technology) in den UV-Bereich konvertiert, sodass Anregungswellenlängen im Bereich von 250 nm bis 450 nm zur Verfügung standen. Details zum Prozess der Frequenzvervielfachung sind in Ref. [157] zu finden. Restanteile der Grundwellenlängen wurden mit Hilfe eines Prismas aus dem Strahlengang entfernt.

Die Anregungslaserstrahlen werden je nach Wellenlänge über dielektrische bzw. Breitband-Metallspiegel geführt. Die Intensität der Laserstrahlung kann durch das Einbringen von Neutralsdichtefiltern (ND Filter) bis zu 9 Größenordnungen kontinuierlich verringert werden. Der Nd:YAG-Laser muss aufgrund seiner hohen Pulsintensität über einen polarisationsabhängigen Abschwächer bestehend aus einer  $\lambda/2$ -Platte und einem Brewster-Fenster (BF) zusätzlich abgeschwächt werden. Ein dünnes Quarzblättchen leitet einen geringen Teil des verwendeten Anregungsstrahls auf eine Si-Photodiode (Si-PD), sodass die Anregungsintensität während eines Experiments stets erfasst wird. Der Anregungsstrahl wird über einen Strahlteiler (BS1) durch ein Objektiv auf die Probe

geleitet. Das Objektiv ist an einem Piezo-System befestigt, sodass der Anregungsfokus sehr fein justiert werden kann. Es wurden Objektive mit verschiedener Vergrößerung und numerischer Apertur von 0,4 (20x, NUV, Thorlabs), 0,42 (50x, NUV, Mitutoyo), 0,5 (100x, NUV, Mitutoyo), 0,42 (50x, UV, Mitutoyo) genutzt. Abhängig vom verwendeten Objektiv kann eine Spotgröße im Bereich  $(1 - 50) \mu\text{m}^2$  erzeugt werden.

Für temperaturabhängige Untersuchungen wurden die Proben in einem Kryostaten (Janis ST-500) angebracht, sodass Untersuchungen im Temperaturbereich von 10 K bis 450 K möglich sind. Die Ein- und Auskopplung des Lichts findet durch ein 5 mm-dickes Quarzfenster statt. Der Kryostat wird mittels einer Turbopumpe auf einen Druck von ca.  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert. Die Probe kann mithilfe einer x-y-Verfahreinheit (Princeton Instruments) mit einer Genauigkeit von ca. 20 nm positioniert werden. Weiterhin ist die mikroskopische Beobachtung der Probe durch die Einkopplung von Weißlicht (WL) über einen klappbaren Spiegel auf einer Digitalkamera (DK) möglich. Die Lumineszenz der Probe wird konfokal vom Objektiv eingesammelt und über den Strahlteiler BS1 in den Detektionsstrahlengang geleitet. Ein Laserfilter wird genutzt, um die Anregungswellenlänge aus dem Detektionsstrahlengang zu entfernen.

Zur Detektion stehen zwei Systeme bereit. Ein Monochromator (Mono1) mit angebauter CCD-Kamera wird zur hochaufgelösten spektralen Analyse, mit einer spektralen Auflösung von ca. 0,5 meV, genutzt. Zur zeitaufgelösten Detektion der PL wird das zweite System verwendet, bei dem ein Monochromator (Mono2) mit einer Streak-Kamera verbunden ist. Dieses System liefert eine Zeitauflösung von ca. 2 ps. Der Beamsplitter BS2 teilt das Probensignal in einem Verhältnis von 50/50 auf, sodass die gleichzeitige Beobachtung mit beiden Systemen möglich ist. Anstelle des Beamsplitters BS2 ist oft ein klappbarer Spiegel im Aufbau integriert, sodass eine höhere Signalintensität genutzt werden kann und das Probensignal durch Umklappen des Spiegels auf das jeweils andere System gelenkt werden kann. Eine Linse ( $f_1$ ) dient zur Fokussierung des Probensignals auf den Eingangsspalt des Monochromators. Die verwendeten Monochromatoren (Horiba, Jobin Yvon, iHR320) haben eine Fokallänge von 320 mm. In Mono1 sind Gitter mit einer Liniendichte von 300, 600 und 2400 Linien/mm eingebaut, wobei diese auf 500, 300 bzw. 330 nm geblazed sind. Die verbundene CCD-Kamera (open STE, Symphony, Jobin Yvon) besitzt einen Chip mit  $1024 \times 256$  Pixeln mit einer Pixelgröße von  $26 \mu\text{m}$ . Dieser ist thermoelektrisch gekühlt und wird von der Oberseite beleuchtet (*front-side illumination*). Bei der Verwendung des Gitters mit 2400 Linien/mm erreicht der Aufbau eine spektrale Auflösung von ca. 0,5 meV. Der mit der Streak-Kamera verbundene Mono2 enthält Gitter mit Liniendichten von 150 und 600 Linien/mm, welche auf 500 bzw. 400 nm geblazed sind.

### **Zeitaufgelöste $\mu$ -PL**

Zeitaufgelöst wurde die  $\mu$ -PL mit einer Streak-Kamera (Hamamatsu C5680) untersucht. Dazu wurde der frequenzverdoppelte bzw. -verdreifachte Ti:Sa-Laser mit einer

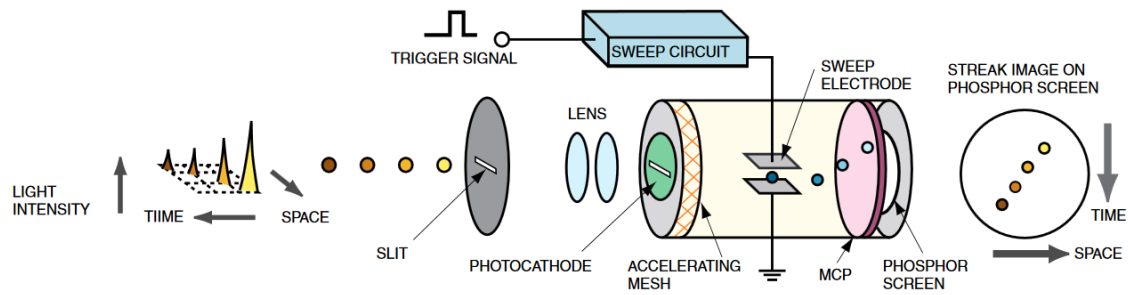


Abb. 4.5: Schema der Funktionsweise der Streak-Kamera, aus [158].

Wellenlänge im Bereich von 266 nm bis 364 nm, einer Pulslänge von ca. 200 fs und einer Repetitionsrate von 76 MHz als Anregungsquelle benutzt. Ein geringer Teil der Laserstrahlung wird am Laserausgang von einer Photodiode (PD) detektiert. Dieses Signal dient der Synchronisation der Streak-Kamera auf die Laserfrequenz von 76 MHz. In einigen Fällen ist es nützlich, mit einer geringeren Wiederholrate zu arbeiten. Dazu wird ein akustooptischer Modulator (AOM) (Pulsepicker, Pulse Select, APE) in den Strahlengang gebracht. Darin wird der Laserstrahl über einen Parabolspiegel auf eine Braggzelle ( $\text{SiO}_2$ ) fokussiert, in der über Piezoelemente Schallwellen eingekoppelt werden. Die resultierende ortsabhängige Änderung des Brechungsindex führt zur Ausbildung eines optischen Gitters, an dem einzelne Laserpulse unter einem Winkel von ca.  $3^\circ$  gebeugt werden. Die nicht abgelenkten Laserpulse passieren den Kristall und werden durch eine Blende geblockt. Je nach Frequenz des AOM wird ein Teilungsverhältnis von  $f_{\text{rep}}/20$  bis  $f_{\text{rep}}/5000$  erreicht. Die Beugungseffizienz beträgt ca. 60%. Durch die Reduzierung der Wiederholrate ist es möglich, langsamere Zerfallsprozesse zu untersuchen. Weiterhin wird im Fall von Hochanregungsexperimenten der Wärmeeintrag in die Probe verringert.

Die Probenlumineszenz wird im Mono2 spektral aufgespalten und von der Streak-Kamera zeitaufgelöst detektiert. Das Schema der Funktionsweise der Streak-Kamera ist in Abb. 4.5 dargestellt. Der Lichtpuls wird auf einen horizontalen Spalt abgebildet und anschließend auf eine Photokathode geleitet. Hier kommt es zur Konversion der Photonen in eine intensitätsabhängige Anzahl von Photoelektronen. Diese werden über ein elektrisches Feld zu einer micro-channel plate (MCP) beschleunigt, wo sie vielfach verstärkt werden und schließlich auf einen Phosphorschirm treffen. Bevor die Elektronen jedoch auf den MCP treffen, erfahren sie an einer Ablenkungseinheit (sweep circuit) ein synchronisiertes, zeitlich abfallendes Spannungssignal. Dadurch spüren später eintreffende Elektronen ein geringeres Ablenkungsfeld und werden weniger stark abgelenkt als früher eintreffende Elektronen. Die nun örtlich separierten Photoelektronen werden anschließend auf einem Phosphorschirm in Licht umgewandelt, welches von einer CCD-Kamera detektiert wird. Im Intensitätsmuster des Phosphorschirms sind die Informationen über die Dynamik des Probensignals kodiert. Die Helligkeit ist proportional zur Intensität des einfallenden Lichtpulses. Die vertikale Richtung des Phosphorschirms repräsentiert die Zeitachse,

wobei die horizontale Richtung die spektrale Information liefert.

Abhängig von der Zerfallsdynamik muss die Elektronik bestimmten Anforderungen genügen. Das *Single-Sweep*-Modul ist notwendig, um langsame Zerfallsprozesse zu beobachten. Der mögliche Messbereich liegt im Bereich von 1 ns bis 1 ms. Schnelle Zerfallsprozesse werden mit dem *Synchroscan*-Modul detektiert. Hier sind Messbereiche von 128 ps bis 2,2 ns möglich. Unter idealen Bedingungen liefert die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Streak-Kamera eine Zeitauflösung von 2 ps.

### Spektroskopische Ellipsometrie

Mithilfe der spektroskopischen Ellipsometrie (SE) ist es möglich, zerstörungsfrei die komplexe dielektrische Funktion verschiedener Materialsysteme sowie Schichtdicken von Dünnschichten zu bestimmen. Details zur Methode SE und zur Datenauswertung sind Ref. [159, 160] zu entnehmen. Die temperaturabhängigen SE-Untersuchungen an CuI-Dünnschichten wurden von E. Krüger und V. Zviagin durchgeführt. Dazu wurde das VUV-VASE Ellipsometer (J.A. Woollam Co., Inc.) in einem Spektralbereich von 0,5 eV bis 8,5 eV genutzt. Dabei betrug der Einfallswinkel  $70^\circ$  und die Spaltbreite 0,5 mm. Die Schrittweite der Energieabstände wurde zwischen 2 meV im Bereich von (2,902 – 3,200) eV und 100 meV im Bereich von (6,9 – 8,5) eV gewählt, sodass einerseits alle Übergänge aufgelöst wurden und andererseits die Messzeit reduziert wurde.

# 5 Optische Eigenschaften von ZnO-Nano- und Mikrostrukturen

In diesem Kapitel wird der Laserprozess einzelner ZnO-Nanodrähte im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K beschrieben. Anhand von zeitintegrierten PL-Untersuchungen werden die charakteristischen Eigenschaften der Laseremission diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit des Laserschwellwerts  $P_{th}$  wird diskutiert. Weiterhin werden in diesem Kapitel Resultate aus zeitaufgelösten PL-Untersuchungen an einzelnen ZnO-Nanodrähten vorgestellt. Diese wurden in einem weiten Temperaturbereich von 10 K bis 300 K durchgeführt. Daraus lassen sich Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit wichtiger Laserparameter, wie die Anschaltzeit und Zerfallskonstanten, gewinnen. Zusätzlich wird deren Abhängigkeit von der Anregungsdichte diskutiert.

Weiterhin wird die Dynamik des ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$  mithilfe der in Abschnitt 3 vorgestellten Theorie diskutiert. Damit ist es möglich, Aussagen über die Zeitabhängigkeit des Verstärkungsprofils und des Brechungsindex zu treffen. Zusätzlich wird mithilfe der Kenntnis der Dynamik des komplexen Brechungsindex die in zeitaufgelösten Untersuchungen beobachtete Energieverschiebung der resonanten Fabry-Pérot-Moden (FPM) schlüssig erklärt. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Dynamik des komplexen Brechungsindex nach einer ultrakurzen optischen Hochanregung werden mit aktuellen Ergebnissen aus zeitaufgelösten Ellipsometrieuntersuchungen verglichen.

Im letzten Abschnitt wird der Einfluss der Anregungsbedingungen auf die Emissionseigenschaften von verschiedenen ZnO-Nano- und Mikrostrukturen mit unterschiedlicher Resonatorgeometrie im Laserbereich untersucht. Dazu werden die Lasermode von Nanodrähten, tetrapod-förmigen Nanopartikeln und Mikrodrähten hinsichtlich ihrer Energie und Linienbreite verglichen. Es wird gezeigt, dass die Strukturgröße maßgeblichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften hat. In diesem Zusammenhang wird hier das Konzept der „Absorptiven Modenselektion“ eingeführt.

Der Großteil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurde bereits vom Autor veröffentlicht [161, 162].

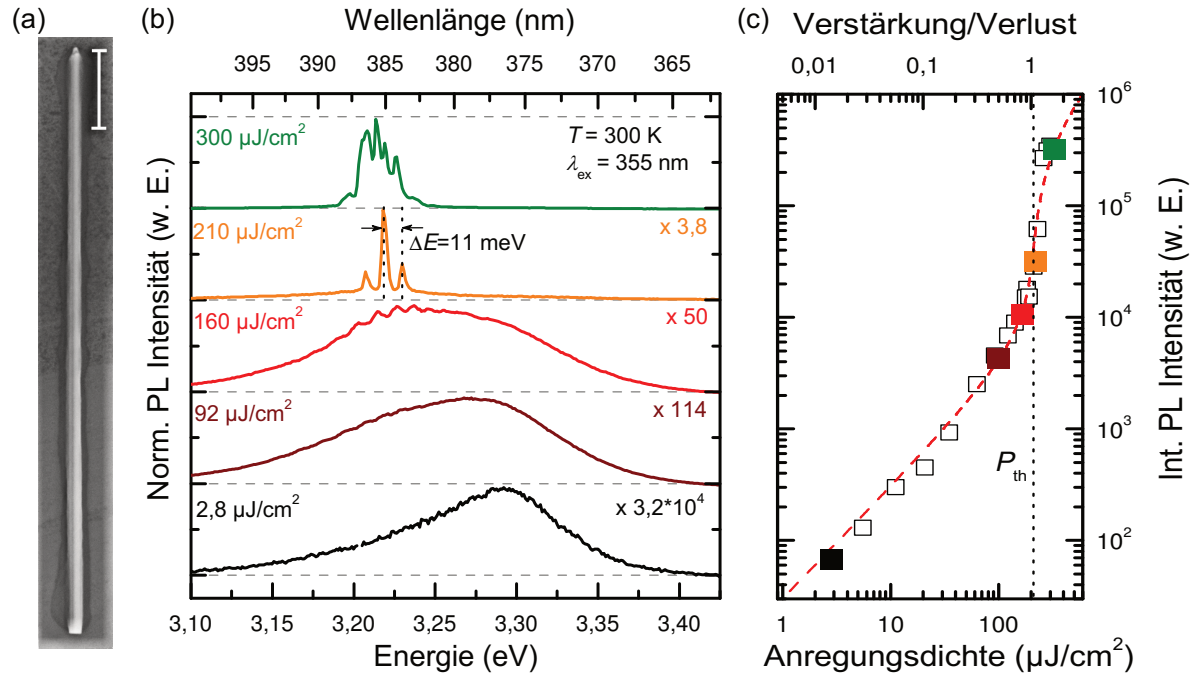


Abb. 5.1: (a) REM-Aufnahme eines ZnO-Nanodrahts mit einer Länge von  $7,9\text{ }\mu\text{m}$  und einem Durchmesser im Bereich von  $165\text{ nm}$  bis  $190\text{ nm}$ . Die Länge des weißen Balkens entspricht  $1\text{ }\mu\text{m}$ . (b) Die anregungsdichteabhängigen  $\mu$ -PL-Spektren, detektiert von einer Endfacette des in (a) dargestellten Nanodrahts, weisen bei  $300\text{ K}$  einen deutlichen Übergang von spektral breiter spontaner Emission zu scharfer Modenemission auf. Die Anregung erfolgte mit dem Ti:Sa-Laser bei  $355\text{ nm}$ . (c) Doppellogarithmische Darstellung der integrierten  $\mu$ -PL-Intensität einer Lasermode in Abhängigkeit von der Anregungsdichte. Die farbigen Quadrate entsprechen den in (b) dargestellten Spektren. Die Anpassung des in Abschnitt 2.3 vorgestellten multimodalen Lasermodells (gestrichelte rote Linie) liefert eine Schwellendichte von  $P_{\text{th}} \sim 190\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ .

## 5.1 Zeitintegrierte Nanodraht-Laseremission

### 5.1.1 Laseremission

In anregungsdichteabhängigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass der Großteil der ZnO-Nanodrähte, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, bei Raumtemperatur als Laser agieren. Die Abb. 5.1(a) zeigt eine REM-Aufnahme eines ZnO-Nanodrahts mit einer Länge von  $7,9\text{ }\mu\text{m}$  und einem Durchmesser im Bereich von  $165\text{ nm}$  bis  $190\text{ nm}$ . An diesem Nanodraht wurden alle Ergebnisse erzielt, die in den Abschnitten 5.1-5.3 vorgestellt werden. Es wurde an ähnlichen Nanodrähten festgestellt, dass diese ähnliche optische Eigenschaften wie Emissionsenergie, Schwellendichte und Anschaltzeit der Nanodrahtemission aufweisen. Abbildung 5.1(b) zeigt die Emissionsspektren des in Abb. 5.1(a) dargestellten Nanodrahts für verschiedene Anregungsdichten bei Raumtemperatur. Dabei wurde der Ti:Sa-Laser ( $\lambda_{\text{ex}} = 355\text{ nm}$ ) als Anregungsquelle genutzt. Die gezielte Abbildung der



Emission aus einer Nanodrahtfacette auf den Monochromatoreingangsspalt verhindert dabei die Detektion der spontanen Emission des Nanodrahtkörpers und somit eine spektrale Überlagerung. Bei der niedrigen Anregungsdichte von  $2,8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (schwarze Linie in Abb. 5.1(a)) ist das Spektrum geprägt durch spontane exzitonische Emission, die vom gesamten Nanodrahtvolumen ausgesandt wird. Diese spektral breite Emissionsbande im Bereich von 3,15 eV bis 3,35 eV ist eine Überlagerung der Emission von freien Ladungsträgern, freien Exzitonen und deren Phononwiederholern. Mit steigender Anregungsdichte verbreitert sich diese Bande auf der niederenergetischen Seite (braune und rote Linie in Abb. 5.1(a)). Zusätzlich werden äquidistante Moden auf der niederenergetischen Seite beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Anregungsdichte führt zur signifikanten Verstärkung der zuvor schwach ausgeprägten Moden (orange und grüne Linie in Abb. 5.1(a)), sodass deren spektrales Gewicht die Emission dominiert.

Der Abstand der dominanten Moden beträgt  $\Delta E \approx 11 \text{ meV}$ , was im Falle einer Fabry-Pérot-Kavität mittels Gl. 2.4 einer Resonatorlänge von ca.  $8 \mu\text{m}$  entspricht. Die Übereinstimmung mit der aus REM-Untersuchungen bestimmten Nanodrahtlänge zeigt, dass die Lichtausbreitung in einem einzelnen Nanodraht analog zum Fabry-Pérot-Resonator beschrieben werden kann.

Weiterhin wird in Abb. 5.1(b) eine Rotverschiebung der Hauptemission mit steigender Anregungsdichte beobachtet. Dabei werden Lasermode vorwiegend auf der niederenergetischen Seite der Hauptemission verstärkt. Dies sind klare Hinweise darauf, dass die zugrundeliegende Verstärkung durch ein Elektron-Loch-Plasma (EHP) hervorgerufen wird, da hier durch die Zunahme der Ladungsträgerdichte Renormierungseffekte, verbunden mit einer energetischen Rotverschiebung, zu erwarten sind.

Zum Nachweis, dass es sich bei der spektral schmalen Modenemission in Abb. 5.1(b) um Laseremission handelt, wird die Abhängigkeit der integrierten PL-Intensität von der Anregungsdichte untersucht. Im Falle eines photonischen Lasers bei Raumtemperatur ist in doppellogarithmischer Darstellung ein S-förmiger Verlauf im Sinne eines Schwellverhaltens zu erwarten (siehe Lasermodell in Abschnitt 2.3). Abbildung 5.1(c) zeigt die integrierte PL-Intensität einer Emissionslinie in Abhängigkeit von der Anregungsdichte in doppellogarithmischer Darstellung. Es ist eindeutig ein S-förmiger Verlauf zu erkennen. Die Anpassung des in Abschnitt 2.3 vorgestellten Modells für multimodale Lasersysteme [110] (gestrichelte rote Linie) liefert die Schwelldichte  $P_{\text{th}} \approx 190 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für den Laserprozess.

### 5.1.2 Temperaturabhängigkeit der Schwelldichte $P_{\text{th}}(T)$

Die Temperaturabhängigkeit der Schwelldichte  $P_{\text{th}}(T)$  wurde im Temperaturbereich zwischen 10 K und 300 K untersucht. Dazu wurde die Laser-Kennlinie des Nanodrahts wie in Abb. 5.1(c) für 300 K dargestellt bei einigen Temperaturen in diesem Bereich ausgewertet. Die Temperaturabhängigkeit der Schwelldichte ist in Abb. 5.2(a) dargestellt. Mit

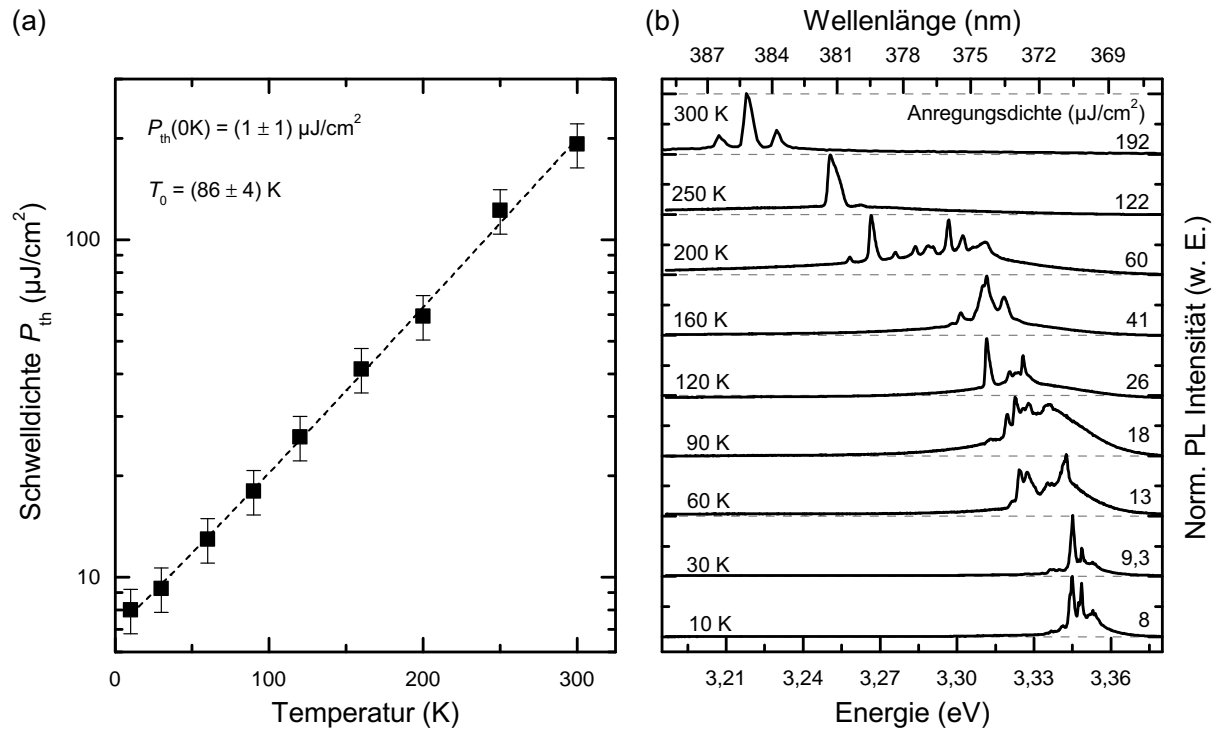


Abb. 5.2: (a) Verlauf der temperaturabhängigen Schwellldichte  $P_{th}(T)$ . Diese nimmt exponentiell mit steigender Temperatur zu. (b) Die PL-Spektren im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K zeigen eine Rotverschiebung der Hauptemission und eine Verbreiterung der Lasermode mit steigender Temperatur. Die PL-Spektren wurden bei einer Anregungsdichte im Bereich der jeweiligen Schwellldichte aufgenommen.

steigender Temperatur steigt  $P_{th}(T)$  exponentiell an. Die Anpassung des Zusammenhangs  $P_{th}(T) = P_{th}(0\text{ K}) + A \cdot \exp(T/T_0)$  an die experimentellen Daten liefert folgende Modellparameter:  $P_{th}(0\text{ K}) = (1 \pm 1) \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $A = (7,6 \pm 1,2) \mu\text{J}/\text{cm}^2$  und  $T_0 = (86 \pm 4) \text{ K}$ . Die ermittelten Werte stimmen gut mit den Literaturwerten [163] überein. Der Parameter  $T_0$  ist ein Maß, wie stark die Schwellldichte eines Lasers mit steigender Temperatur ansteigt. Im Vergleich zum hier gemessenen Wert von  $T_0 = (86 \pm 4) \text{ K}$  findet man für andere Halbleiter-Nanostrukturen:  $(195 \pm 13) \text{ K}$  für CdS-Nanodrähte [164],  $(109 \pm 12) \text{ K}$  für GaAs/AlGaAs core-shell-Nanodrähte [165] und  $86 \text{ K}$  für InGaN/GaN-Laserdioden [166]. Abbildung 5.2(b) zeigt für ausgewählte Temperaturen im Bereich von 10 K bis 300 K die zugehörigen  $\mu$ -PL-Spektren, wobei die Anregungsdichte im Bereich der jeweiligen Schwellldichte  $P_{th}(T)$  liegt. Mit steigender Temperatur können die drei folgenden Effekte beobachtet werden: (i) Rotverschiebung der Hauptemission; (ii) sukzessive Verbreiterung der Hauptemission; (iii) Verbreiterung der Lasermode.

Zu (i): Die Rotverschiebung der Hauptemission hat zwei Ursachen. Zum einen verringert sich die Bandlückenenergie mit steigender Temperatur nach Gl. 2.2. Zum anderen ist bei höheren Temperaturen eine höhere Ladungsträgerdichte notwendig um Laseremission zu beobachten, sodass Renormierungseffekte stärker ausgeprägt sind und folglich eine größere

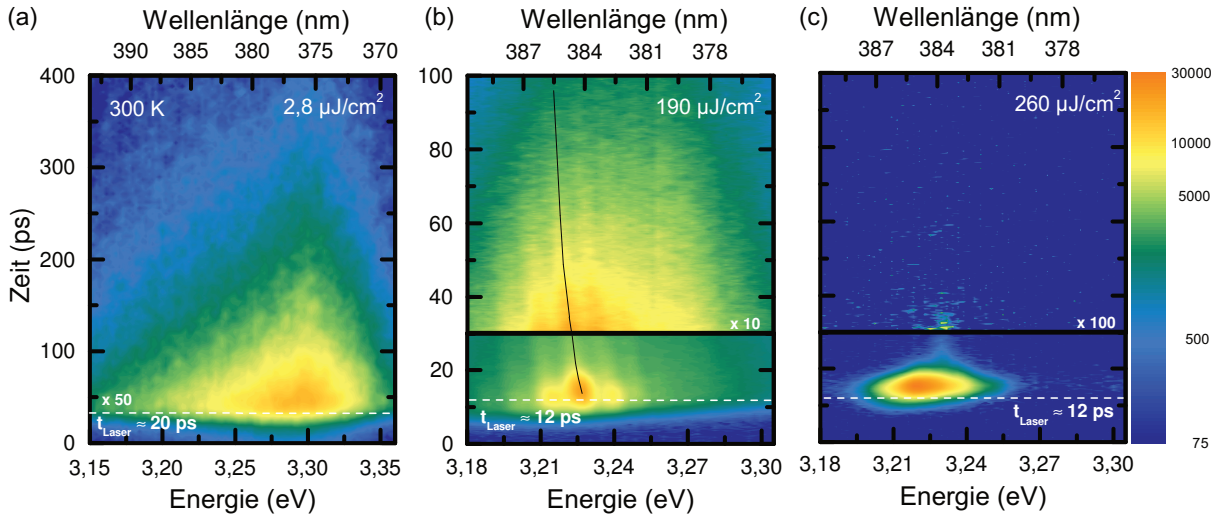


Abb. 5.3: Zeitaufgelöste  $\mu$ -PL-Spektren des in Abb. 5.1(a) dargestellten Nanodrahts (a) unterhalb, (b) an und (c) oberhalb der Schwelldichte  $P_{\text{th}}$  bei 300 K. Zu beachten ist die logarithmische Farbskala für die Intensität und die Bildteilung mit entsprechender Intensitätserhöhung in (b) und (c). Die gestrichelten weißen Linien markieren den Zeitpunkt, an dem der Anregungspuls die Probe getroffen hat.

re Rotverschiebung hervorrufen.

Zu (ii): Die Verbreiterung der Hauptemission kann damit erklärt werden, dass die höhere Ladungsträgerdichte ebenfalls das Verstärkungsprofil verbreitert, sodass vorwiegend auf der niederenergetischen Flanke der Hauptemissionen weitere Moden verstärkt werden.

Zu (iii): Die starke Verbreiterung der Lasermode bei höheren Temperaturen (siehe insbesondere die Spektren bei 250 K und 300 K in Fig. 5.2(b)) kann auf deren Energieverschiebung in den ersten Pikosekunden nach der Hochanregung zurückgeführt werden. Dieser temperaturabhängige Effekt wird in Abschnitt 5.2.3 genauer beschrieben.

## 5.2 Zeitaufgelöste Nanodraht-Laseremission

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zu spektralen Lasereigenschaften wurden wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben synchron mit zeitaufgelösten PL-Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein Strahlteilerwürfel in den Strahlengang des Detektionsweges gebracht, der einen Teil der PL-Emission auf eine spektral hochauflösende CCD-Kamera und den anderen Teil auf eine Streak-Kamera lenkt. Abbildung 5.3(a-c) zeigt die zeitaufgelöste Nanodrahtemission bei drei verschiedenen Anregungsdichten im Fall der Untersuchung bei Raumtemperatur. Man erkennt den Übergang von einem langlebigen Zerfall im Fall der geringen Ladungsträgerdichte von  $2,8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (siehe Abb. 5.3(a)) zu einem schnellen Intensitätsabfall bei höheren Ladungsträgerdichten (siehe Abb. 5.3(b,c)). Für eine Ladungsträgerdichte im Bereich des Schwellwerts ( $\approx 190 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ )

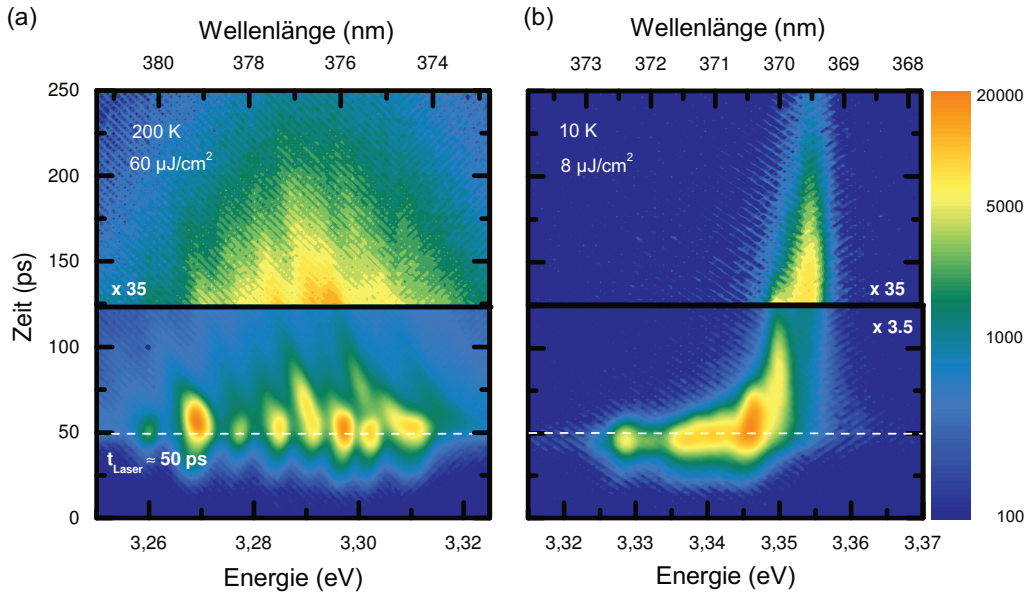


Abb. 5.4: Zeitaufgelöste  $\mu$ -PL-Spektren bei (a) 200 K und (b) 10 K, aufgenommen an der jeweiligen Schwellldichte. Zu beachten sind die logarithmische Farbskala und die Bildteilung mit entsprechender Intensitätserhöhung. Die gestrichelten weißen Linien markieren den Zeitpunkt, an dem der Anregungspuls die Probe getroffen hat.

sind in Abb. 5.3(b) eindeutig die resonanten Fabry-Pérot-Moden zu erkennen. Auffällig ist, dass diese im Verlauf des Zerfalls einen Energieverlust erleiden. Bei einer Ladungsträgerdichte von  $260 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  ist die Energieauflösung der Streak-Kamera nicht ausreichend hoch genug, um die Dynamik der Lasermode aufzulösen, sodass nur noch eine breite Bande mit einer Zerfallszeit von wenigen ps beobachtet wird.

Die zeitaufgelöste PL-Emission des einzelnen Nanodrahts wurde ebenfalls im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K untersucht. Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft die zeitaufgelösten Spektren für die Temperaturen 200 K und 10 K. Weiterhin wurden im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K anregungsdichteabhängige Untersuchungen durchgeführt. Anhand dieser zeitaufgelösten anregungsdichte- und temperaturabhängigen PL-Untersuchungen werden im Folgenden eine Reihe von Beobachtungen diskutiert. Dazu zählt die Temperaturabhängigkeit der Zerfallszeiten, die Anschaltdynamik der Emission für verschiedene Anregungsdichten und die zeitabhängige Modenverschiebung nach der Hochanregung.

### 5.2.1 Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten

Beim Laserübergang kommt es zu einer signifikanten Veränderung der Zerfallszeiten. Bei Raumtemperatur weist die spektral breite spontane Emission (siehe Abb. 5.3(a) und die schwarze Kurve in Abb. 5.1(b)) die Zerfallszeit  $\tau_x = (150 \pm 15) \text{ ps}$  auf. Die zugehörige Transiente wurde mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst und ist in Abb. 5.5(a)

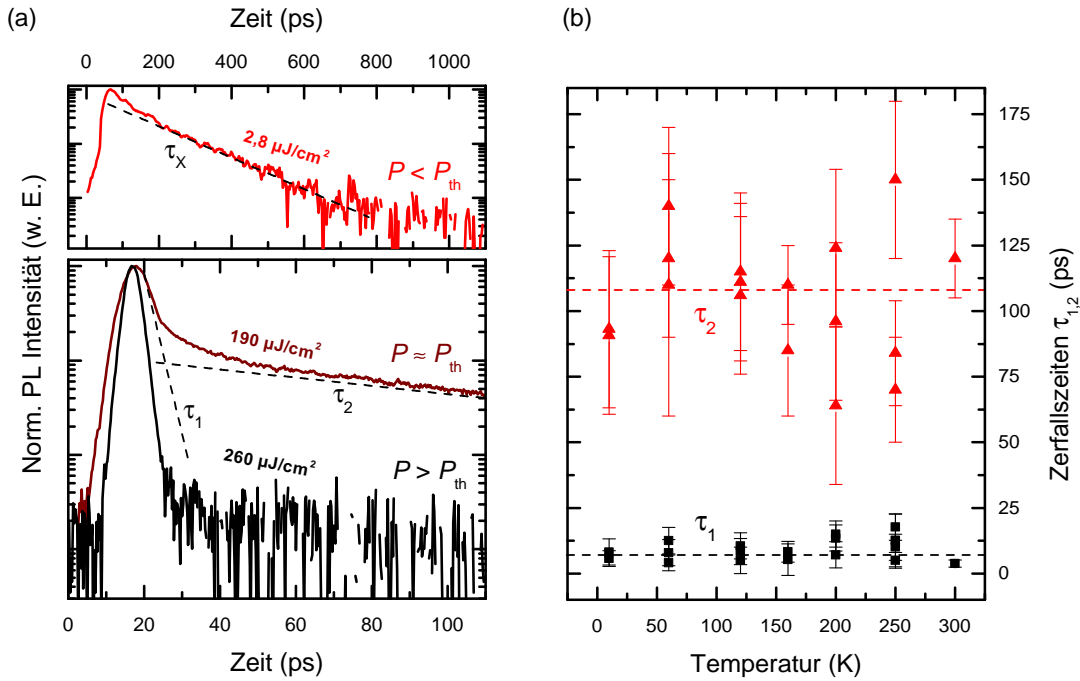


Abb. 5.5: (a) Normierte Transienten der in Abb. 5.3 für 300 K dargestellten zeitaufgelösten  $\mu$ -PL-Emission. Diese wurden den jeweiligen Moden mit der maximalen Intensität entnommen. Unterhalb der Schwelldichte  $P_{\text{th}}$  (rote Linie) wurde die Lebensdauer von freien Exzitonen mit  $\tau_x = (150 \pm 15)$  ps durch monoexponentielle Anpassung ermittelt. Bei einer Anregungsdichte von ca.  $P_{\text{th}}$  (braune Kurve) liefert ein biexponentielles Modell zwei Zerfallszeiten  $\tau_1 \lesssim 5$  ps (EHP) und  $\tau_2 = (120 \pm 7)$  ps (abgeschirmte Exzitonen). Zu beachten sind die unterschiedlichen Zeitachsen des oberen und der unteren Graphen. (b) Temperaturabhängigkeit der Zerfallszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , die an der jeweiligen Schwelldichte mit einem biexponentiellen Modell ermittelt wurden. Diese sind im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K näherungsweise konstant. Die einzelnen Datenpunkte bei konstanter Temperatur gehören zu verschiedenen Fabry-Pérot-Moden eines  $\mu$ -PL-Spektrums.

dargestellt. Der ermittelte Wert von  $\tau_x$  ist typisch für die mittlere Lebensdauer von freien Exzitonen in ZnO [167]. Die mittlere Lebensdauer von Exzitonen wird kleiner, wenn die Exzitonendichte ansteigt, da Exziton-Exziton-Streuung die strahlende Rekombination begünstigt. Wenn die Ladungsträgerdichte die Mottsdichte überschreitet, werden Abschirmungseffekte zwischen Exzitonen so groß, dass diese als separate Elektronen und Löcher betrachtet werden müssen. Die Streuung zwischen den nun sehr dichten Ladungsträgern im Elektron-Loch-Plasma (EHP) verursacht eine sehr schnelle strahlende Rekombination, die die Laserdynamik oberhalb von  $P_{\text{th}}$  dominiert (siehe Abb. 5.3(c)). Die braune Kurve in Abb. 5.5(a) zeigt die Transiente der intensivsten Lasermode aus Abb. 5.3(b) für eine Anregungsdichte im Bereich der Schwelldichte. Eine biexponentielle Anpassung liefert die Zerfallszeiten  $\tau_1 = (3,8 \pm 2,0)$  ps und  $\tau_2 = (120 \pm 7)$  ps, wobei  $\tau_1$  der Zerfallszeit von Ladungsträgern in einem EHP und  $\tau_2$  der Zerfallszeit abgeschirmter Exzitonen entspricht. Der biexponentielle Zerfall ist damit zu erklären, dass die Ladungsträgerdichte nach der Anregung zunächst größer als die Mottsdichte ist, sodass der anfängliche Zerfall im Laser-

regime mit  $\tau_1 = (3,8 \pm 2,0)$  ps sehr schnell ist. Im Laufe von wenigen Pikosekunden unterschreitet die Ladungsträgerdichte die Mottdichte, wodurch sich erneut Exzitonen bilden, deren spontaner Zerfall in den folgenden Pikosekunden mit einer Zerfallszeit  $\tau_2$  beobachtet wird. Im Fall einer Anregungsdichte deutlich oberhalb der Schwelldichte (schwarze Transiente in Abb. 5.5(a)) rekombinieren aufgrund der hohen Dichte so viele Ladungsträger, dass der anschließende Zerfall der übrigbleibenden Exzitonen, wegen der geringen Dynamik der Streak-Kamera von nur ca. zwei Größenordnungen, nicht beobachtet werden kann.

Abbildung 5.5(b) stellt die Zerfallskonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K dar. Diese wurden an der jeweiligen Schwelldichte  $P_{th}(T)$  durch die Anpassung eines biexponentiellen Modells ermittelt. Es zeigt sich, dass die beiden Zerfallskonstanten in den Bereichen  $\tau_1 = (3,8 - 7,2)$  ps bzw.  $\tau_2 = (75 - 150)$  ps liegen, jedoch keine Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Eine Veränderung der Zerfallszeit  $\tau_1$  im Laserbereich mit der Temperatur würde darauf hinweisen, dass sich der Verstärkungsmechanismus in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zusätzlich weist die Temperaturabhängigkeit der Schwelldichte  $P_{th}(T)$  keine signifikante Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten auf (Abb. 5.2(a)), sodass eine temperaturabhängige Änderung des zugrundeliegenden Verstärkungsmechanismus unwahrscheinlich ist. Deshalb ist vermutlich die Streuung von Ladungsträgern im EHP der dominierende Verstärkungsprozess im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 10 K bis 300 K.

### 5.2.2 Anschaltzeit der Nanodrahtemission $t_{on}$

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung der Laserdynamik ist die Anschaltzeit  $t_{on}$  der Nanodrahtemission. Mithilfe dieser Größe können Aussagen über Streuprozesse getroffen werden, die auf einer Zeitskala von mehreren hundert Femtosekunden nach der Anregung zur Relaxation der Ladungsträger führen. Die Anschaltzeit  $t_{on}$  wurde im Rahmen dieser Arbeit als zeitliche Differenz zwischen dem Maximum des Anregungspulses und demjenigen Zeitpunkt definiert, an dem die PL-Intensität auf  $1/e$  ihres Maximums angestiegen ist. Das schematische Konzept dieser Definition ist in Abb. 5.6(a) dargestellt. In den zeitaufgelösten PL-Spektren in den Abb. 5.3 und 5.4 kennzeichnen die gestrichelten weißen Linien die jeweilige Zeit, bei der der Anregungspuls die Probe trifft.

Es zeigt sich, dass  $t_{on}$  eine starke Abhängigkeit von der Anregungsdichte und von der Proben temperatur aufweist. In Abb. 5.6(b) ist analog zu Arai *et al.* [168] die inverse Anschaltzeit  $t_{on}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Anregungsdichte für ausgewählte Temperaturen dargestellt: Für alle untersuchten Temperaturen steigt  $t_{on}^{-1}$  mit der Anregungsdichte an. Die Emission setzt daher schneller ein, wenn der Nanodraht stärker angeregt wird. Bei genauer Betrachtung der einzelnen Verläufe in Abb. 5.6(b) sind drei Anregungsbereiche zu erkennen:

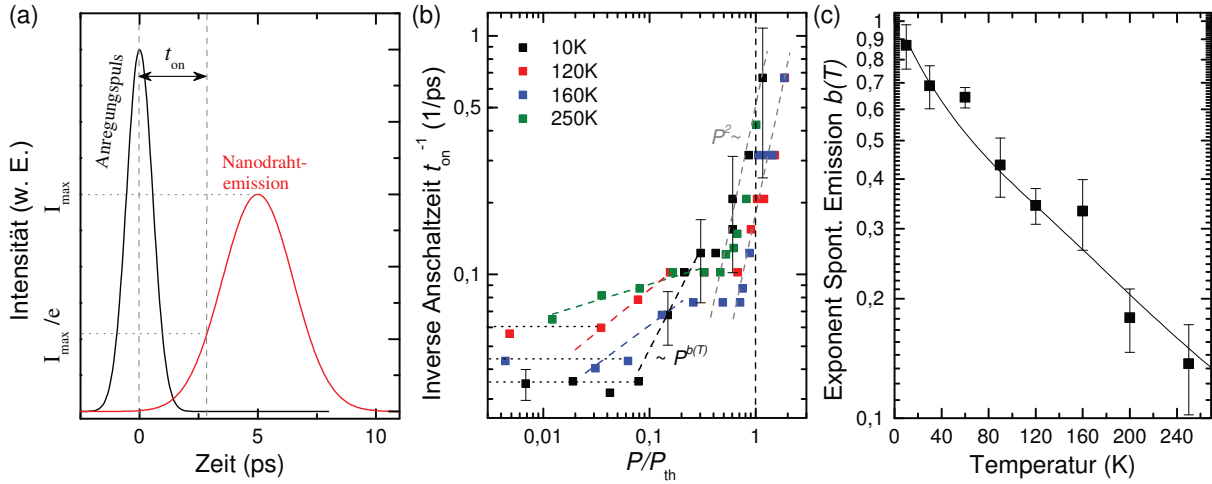


Abb. 5.6: (a) Schematische Darstellung des Anregungspulses und der Nanodrahtemission auf einer ps-Zeitskala. (b) Inverse Anschaltzeit  $t_{\text{on}}^{-1}$  der Nanodrahtemission in Abhängigkeit von der Anregungsdichte für verschiedene Temperaturen. Für niedrige Anregungsdichten ( $P \ll P_{\text{th}}$ ) ist  $t_{\text{on}}^{-1}$  näherungsweise konstant (gepunktete Linien). Im mittleren Anregungsbereich ( $P \lesssim P_{\text{th}}$ ) hängt der Anstieg von  $t_{\text{on}}^{-1}$  von der Temperatur ab. Die farbigen gestrichelten Linien entsprechen Anpassungen der Form  $t_{\text{on}}^{-1} = aP^{b(T)}$ . Im Bereich um die Schwelldichte ( $P \approx P_{\text{th}}$ ) weist  $t_{\text{on}}^{-1}$  eine quadratische Abhängigkeit von der Anregungsdichte auf (graue gestrichelte Linien). Die Fehlerbalken sind aus Gründen der Übersicht nur für einige Datenpunkte der 10 K-Reihe gezeigt. (c) Temperaturabhängigkeit des Exponents  $b(T)$  mit der Anpassung des nach Gl. 5.1 beschriebenen Modells mit den Parametern  $\Gamma_0 = (0,95 \pm 0,10)$  meV,  $\beta_{\text{ph}} = (0,016 \pm 0,005)$  meV,  $\beta_{\text{LO}} = (47 \pm 8)$  meV,  $E_{\text{LO}} = (72 \pm 9)$  meV.

- (i) Weit unterhalb der Schwelldichte ( $P \ll P_{\text{th}}$ ) ist keine signifikante Veränderung von  $t_{\text{on}}^{-1}$  bei Erhöhung der Anregungsdichte zu erkennen. Die Anschaltzeit weist hier einen Wert im Bereich  $t_{\text{on}} = (20 - 30)$  ps auf. In diesem Anregungsdichtebereich ist die Exzitondichte so gering, dass die Wechselwirkungsquerschnitte der wichtigen Streuprozesse wie der der Exziton-Exziton- und der Exziton-Phonon-Streuung vernachlässigbar klein sind. Daher führt eine Erhöhung der Exzitondichte nur in geringem Maße zu erhöhten Streuraten und damit nicht zu einer schnelleren Relaxation.
- (ii) Für steigende Anregungsdichten wird ein Anstieg von  $t_{\text{on}}^{-1}$  beobachtet, der dem Potenzgesetz  $t_{\text{on}}^{-1} \sim P^{b(T)}$  folgt. Der Exponent  $b(T)$  beschreibt zwei Anregungsbereiche. Unterhalb des Schwellwerts ( $P \lesssim P_{\text{th}}$ ) ist  $b(T)$  kleiner als 1 und lässt sich beschreiben durch:

$$b(T) \sim \left( \Gamma_0 + \beta_{\text{ph}}T + \beta_{\text{LO}}/(e^{E_{\text{LO}}/k_{\text{B}}T} - 1) \right)^{-1}, \quad (5.1)$$

wobei  $\Gamma_0$ ,  $\beta_{\text{ph}}$ ,  $\beta_{\text{LO}}$  und  $E_{\text{LO}}$  die inhomogene Verbreiterung, die Exziton-Phonon-Kopplungsstärke (akustisch), die Exziton-LO-Phonon-Kopplungsstärke bzw. die Phononenergie [169] ist. Der Exponent  $b(T)$  weist eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Exzitonlebensdauer  $\tau_{\text{ex}}$  auf [144]. Die ähnliche Temperaturabhängigkeit des Exponenten  $b(T)$  und der Exzitonlebensdauer  $\tau_{\text{ex}}$  weist darauf hin, dass  $t_{\text{on}}^{-1}$  in diesem Anregungsdich-

tebereich ähnlich wie die Exzitonlebensdauer stark von phononischen Beiträgen abhängt. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die Exziton-Phonon-Streuung in diesem Anregungsbereich der dominante Relaxationsprozess von angeregten Ladungsträgern ist.

(iii) Diese Situation ändert sich, wenn die Anregungsdichte nahe bei der Schwelldichte ( $P \approx P_{\text{th}}$ ) liegt. In diesem Bereich nimmt der Exponent unabhängig von der Temperatur den konstanten Wert  $b \approx 2$  an. Dieses Verhalten weist auf den Übergang zu einem anderen Relaxationsprozess hin. Arai *et al.* [168] haben bei der Untersuchung von ZnO-Dünnschichten unter Hochanregungsbedingungen ebenfalls den quadratischen Anstieg von  $t_{\text{on}}^{-1}$  beobachtet und diesem die Exziton-Exziton-Streuung als Relaxationsprozess zugeordnet. Dieser Prozess ist jedoch unwahrscheinlich, da die Ladungsträgerdichte bereits im Bereich der Mottsdichte liegt. Daher ist die Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung im sich bildenden Elektron-Loch-Plasma der wahrscheinlichere Relaxationsprozess. Zusätzlich liegt in diesem Anregungsbereich keine Abhängigkeit von der Proben temperatur vor, sodass eine dominante Beteiligung von Phononen am Relaxationsprozess unwahrscheinlich ist. Die vertikale gestrichelte schwarze Linie in Abb. 5.6(b) kennzeichnet die inverse Anhaltzeit an der jeweiligen Schwelldichte mit Werten im Bereich  $t_{\text{on}}^{-1} \sim (0,2 - 0,8) \text{ ps}^{-1}$ . Dies entspricht Anhaltzeiten der Laseremission im Bereich  $t_{\text{on}} = (1,3 - 5) \text{ ps}$ . Zu bemerken ist, dass die Resultate ab der Schwelldichte aufwärts in den Bereich der Zeitaufösung der Streak-Kamera von ca. 2 ps kommen. Daher konnte die Abhängigkeit der Anhaltzeit im Laserbereich mit dem verwendeten System nicht untersucht werden.

### 5.2.3 Rotverschiebung der Lasermoden

Es wurde in den zeitaufgelösten PL-Untersuchungen festgestellt, dass die resonanten Lasermoden im Verlauf der ersten hundert Pikosekunden einen Energieverlust erleiden. Dieses Verhalten ist in Abb. 5.3(b) für 300 K und in Abb. 5.4 für 200 K bzw. und 10 K zu erkennen. In temperaturabhängigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass ein systematischer Zusammenhang zwischen der Modenverschiebung und der Proben temperatur besteht. Die Fabry-Pérot-Moden weisen eine nichtlineare spektrale Rotverschiebung auf, deren Absolutwert mit steigender Temperatur zunimmt. Abbildung 5.7 veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebung der Lasermoden. Jeder Datenpunkt repräsentiert die Rotverschiebung einer Fabry-Pérot-Mode mit einer Anfangsenergie  $E(0 \text{ ps})$  zur Zeit des auftreffenden Anregungspulses. Die Rotverschiebung steigt von ca. 1 meV bei 10 K bis ca. 20 meV bei 300 K an, wobei diese Messwerte stets in einem Zeitfenster von 100 ps nach dem Anregungspuls ermittelt wurden.

Mit dieser Erkenntnis ist eine schlüssige Erklärung der bei den zeitintegrierten Laseruntersuchungen beobachteten temperaturabhängigen Zunahme der Verbreiterung der Lasermoden möglich (siehe Abschnitt 5.1.2 und Abb. 5.2(b)). Diese resultiert aus der temperaturabhängigen Verschiebung der Lasermoden in den ersten Pikosekunden nach



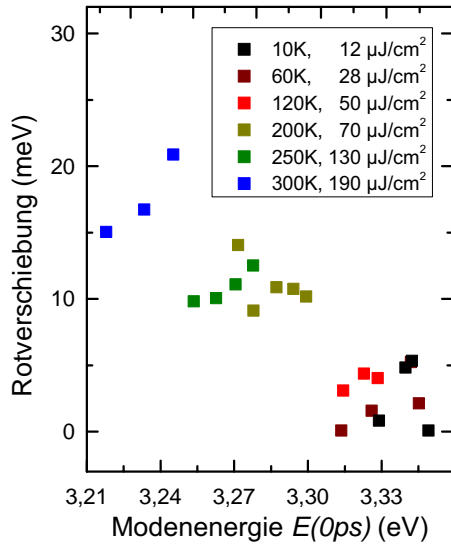


Abb. 5.7: Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebung der Lasermode. Diese wurden in einem Zeitfenster von 100 ps nach der Anregung für Anregungsdichten nahe der Schwellldichte bestimmt.

der Hochanregung. Bei tiefen Temperaturen ist die Modenverschiebung vernachlässigbar, sodass die Moden spektral schmal in zeitintegrierten Spektren beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen ist die Modenverschiebung größer, sodass die Moden in zeitintegrierten Spektren breiter beobachtet werden.

Bei Raumtemperatur wurde weiterhin festgestellt, dass höherenergetische Moden eine stärkere Rotverschiebung aufweisen als niederenergetische Moden (siehe Abb. 5.7). Im Allgemeinen kann eine Änderung der Modenennergie auf eine zeitabhängige Änderung der Brechungsindexdispersion zurückgeführt werden. Die beobachteten Effekte werden im folgenden Abschnitt auf die Dynamik des komplexen Brechungsindex mithilfe des in Abschnitt 3 vorgestellten Modells zurückgeführt.

### Bemerkung zur Bestimmung von $Q$ -Faktoren

Oft werden  $Q$ -Faktoren ( $Q = E/\Delta E$ ) anhand der spektralen Emissionseigenschaften von Lasermode in zeitintegrierten PL-Spektren bestimmt. Wie im vorherigen Abschnitt jedoch gezeigt wurde, wird die Linienbreite in zeitintegrierten Spektren durch die Modenverschiebung in den ersten Pikosekunden nach der optischen Hochanregung dominiert. Dieser Effekt hängt zusätzlich von der Proben temperatur ab. Die tatsächliche Modenbreite wird bei dieser Betrachtung deutlich überschätzt. Daher sind Aussagen über den  $Q$ -Faktor anhand von Linienbreiten im Laserbereich ungenau. Auf diese Weise kann nur eine untere Grenze des  $Q$ -Faktors angegeben werden. Es gibt jedoch Fälle, in denen die Bestimmung des  $Q$ -Faktors anhand von zeitintegrierten PL-Spektren möglich ist. Für den Fall geringer Temperaturen ist die Rotverschiebung unter Hochanregungsbedingung vernachlässigbar. Im Fall niedriger Anregungsdichte ist der induzierte Brechungsindexunterschied sehr gering, sodass die resultierende Rotverschiebung unabhängig von der Temperatur vernachlässigbar ist.

### 5.3 Dynamik des komplexen Brechungsindex

Von besonderem Interesse für das Verständnis des Laserprozesses ist die Kenntnis über die zeitabhängige Entwicklung des komplexen Brechungsindex. Die Bestimmung des komplexen Brechungsindex von Nanostrukturen ist i. a. mittels etablierter Techniken wie spektroskopische Ellipsometrie aufgrund der geringen Probenfläche nur sehr schwer möglich. Für ZnO-Mikrodrähte gelang die Bestimmung der Brechungsindexdispersion durch die Beobachtung von WGM in einem weiten Spektralbereich [170]. Anhand der Modenenergien wurde die Brechungsindexdispersion über Gl. 2.11 bestimmt. Für ZnO-Nanodrähte ist dies nicht möglich, da hier der Energiebereich, in dem Moden beobachtet werden, deutlich kleiner ist als bei Mikrodrähten.

Im Folgenden wird die in Abschnitt 3 beschriebene Theorie zur Berechnung des ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex genutzt, um die zeitabhängige Änderung des Brechungsindex im ZnO-Nanodraht nach der Hochanregung zu berechnen. Dabei werden die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zur zeitabhängigen Modenenergie verwendet, um der Rotverschiebung der Lasermode eine zeitabhängige Veränderung des Brechungsindex zuzuordnen.

Die Abb. 5.8(a) und (b) zeigen die berechneten Spektren des Brechungsindex  $n$  und des Absorptionsindex  $k$  für verschiedene Ladungsträgerdichten bei den Temperaturen 300 K und 200 K. Unterhalb der Motttdichte von ca.  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei 300 K und ca.  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei 200 K verschwindet die exzitonische Resonanz mit steigender Ladungsträgerdichte. Der Absorptionsindex nimmt mit steigender Ladungsträgerdichte stetig ab und nimmt für Ladungsträgerdichten oberhalb der Motttdichte in einem bestimmten Energiebereich negative Werte an. Die grau-schraffierten Gebiete in Abb. 5.8 markieren den Energiebereich, in dem Lasermode in den temperaturabhängigen Untersuchungen beobachtet wurden (siehe Abb. 5.2(b)).

Diese Ergebnisse beinhalten jedoch keine Information über die dynamischen Eigenschaften des komplexen Brechungsindex, sondern sind für je eine feste Ladungsträgerdichte berechnet. Um Informationen über die Dynamik des komplexen Brechungsindex in den ersten Pikosekunden nach der optischen Hochanregung zu erlangen, wurden diese statischen Berechnungen mit den zeitaufgelösten PL-Untersuchungen korreliert. Dazu wurden die Zerfallsparameter aus zeitaufgelösten PL-Untersuchungen genutzt, um die Zeitabhängigkeit der Ladungsträgerdichte zu berechnen. Der obere Graph in Abb. 5.8(c) zeigt die Abnahme der Ladungsträgerdichte in den ersten 100 ps nach der Anregung mit dem Ti:Sa-Laser für die Lasermode bei 300 K (schwarz) und 200 K (rot). Die Zerfallszeiten ( $\tau_1 = 4 \text{ ps}$ ,  $\tau_2 = 115 \text{ ps}$  bei 300 K und  $\tau_1 = 8 \text{ ps}$ ,  $\tau_2 = 105 \text{ ps}$  bei 200 K) und Amplituden wurden von den zugehörigen PL-Transienten der Lasermode übernommen. Die Anfangsladungsträgerdichte  $n(t = 0 \text{ ps}) = n_0$  ist bei diesem Ansatz ein Modellparameter für die Anpassung des zeitabhängigen Moden- und Brechungsindexverlaufs. Bei der

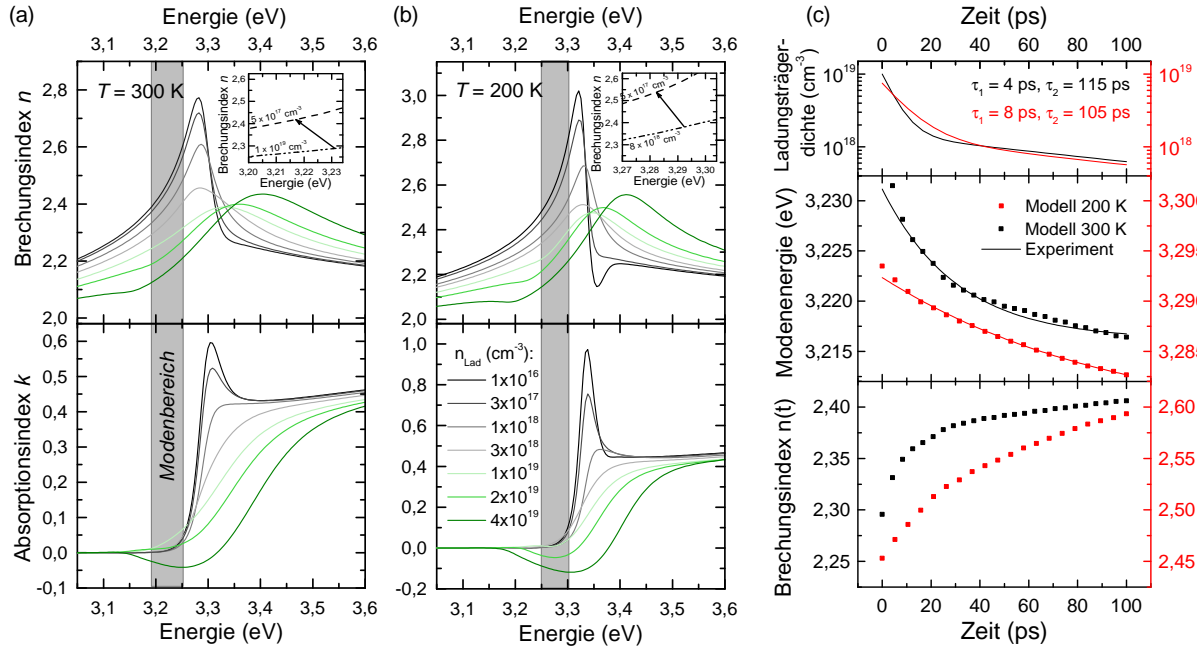


Abb. 5.8: Berechnung des komplexen Brechungsindex für verschiedene Ladungsträgerdichten in ZnO für (a) 300 K und (b) 200 K. Zu beachten sind die unterschiedlichen y-Skalen. In den grau markierten Energiebereichen sind in temperaturabhängigen  $\mu$ -PL-Untersuchungen Lasermode beobachtet worden. (c) Zeitabhängigkeit der Ladungsträgerdichte (biexponentieller Zerfall mit Zerfallszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$ ), der berechneten Modenenergie und des den Moden zugehörigen Brechungsindex bei 200 K (rot) und 300 K (schwarz). Die durchgezogenen Linien im mittleren Graphen geben den experimentell beobachteten Verlauf der zeitabhängige Modenverschiebung wieder. Die Insets in (a) und (b) stellen die Start- und Endwerte der Modenenergie, sowie der Brechungsindexdispersion dar.

Anpassung wurde dieser zu ca.  $n_0 \approx 2 \times n_{\text{Mott}}$  bestimmt. Dies liefert für die beiden Temperaturen  $n_0^{300\text{K}} \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $n_0^{200\text{K}} \approx 7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Diese Werte stimmen gut mit den mittels Gl. 2.25 bestimmten Werten überein. Diese Daten wurden genutzt, um ausgehend von der Modenbedingung in Fabry-Pérot-Resonatoren (Gl. 2.4) den zeitabhängigen komplexen Brechungsindex zu berechnen. Wie im folgenden Abschnitt 5.4.2 erläutert wird, führt das gaussförmige Intensitätsprofil des Anregungslasers dazu, dass die angeregte Ladungsträgerdichte im  $7,9 \mu\text{m}$  langen Nanodraht nicht homogen ist. Daher durchlaufen die Lasermode sowohl den hochangeregten zentralen Bereich, als auch den niedrigangeregten, facettennahen Bereich (siehe Abb. 5.11). Für die Berechnungen des zeitabhängigen Brechungsindex wurde aufgrund des gaussförmigen Intensitätsprofils des Anregungslasers eine reduzierte Resonatorlänge von  $4 \mu\text{m}$  gewählt, die nahezu dem vom Laser hochangeregten Bereich entspricht, in dem Verstärkung auftritt.

Der mittlere Graph in Abb. 5.8(c) zeigt die Energieverschiebung zweier Moden (schwarz für 300 K und rot für 200 K) in den ersten 100 ps nach der Anregung. Die durchgezogenen Linien entsprechen den aus den Abb. 5.3(b) und 5.4(a) gewonnenen experimentellen Modenverläufen, wobei die gepunkteten Verläufe die Ergebnisse der Berechnung darstellen.

Die Modenenergie wird vom Modell gut wiedergegeben. Nur in den ersten Pikosekunden nach der Anregung treten geringe Abweichungen zum Experiment auf.

Der untere Graph in Abb. 5.8(c) zeigt den Verlauf des zugehörigen modalen Brechungsindex, der aus der Anpassung der Modenbedingung folgt. Im untersuchten Zeitbereich von 100 ps weist dieser einen kontinuierlichen Anstieg von ca. 2,45 auf 2,60 bei 200 K und von 2,30 auf 2,41 bei 300 K auf. Zu bemerken ist, dass es sich hierbei um den modalen Brechungsindex (zugehörig zu der jeweiligen Mode aus dem mittleren Graphen) handelt und dieser deshalb nur für den zugehörigen Energiebereich gilt.

Der Absolutwert der Brechungsindexänderung ist bei 200 K größer als bei 300 K. Dies ist damit zu erklären, dass die stärkere Dispersion bei tiefen Temperaturen aufgrund der schmalen Exzitonresonanz eine größere Veränderung des Brechungsindex bei abnehmender Ladungsträgerdichte verursacht. In diesem Fall ist die Modenbedingung nur in einem schmalen Spektralbereich erfüllt, was sich in Form einer schwach ausgeprägten Modenverschiebung ausdrückt. Bei Raumtemperatur kommt es bei der Abnahme der Ladungsträgerdichte aufgrund der breiteren Exzitonresonanz zu einem schwächeren Anstieg des Brechungsindex. Hier ist die Modenbedingung in einem breiteren Spektralbereich erfüllt. Unter Berücksichtigung des zeitabhängigen Verlaufs des Brechungsindex kann die experimentell beobachtete temperaturabhängige Modenverschiebung mithilfe des vorgestellten Modells schlüssig erklärt werden.

Es wurde bei Raumtemperatur festgestellt, dass höherenergetische Moden eine größere Rotverschiebung aufweisen als Moden mit geringeren Energien (siehe Abb. 5.7). Auch diese Beobachtung kann mithilfe der vorgestellten Berechnungen erklärt werden. Der Effekt wird durch den spektral unterschiedlichen Anstieg des Brechungsindex im Energiebereich knapp unterhalb der Exzitonresonanz in Folge der Ladungsträgerdichteerhöhung verursacht. Bei der Betrachtung der dominanten Lasermoden bei Raumtemperatur (Modenzahlen  $N = 99 - 101$ ) wurde mithilfe des Modells festgestellt, dass nach der optischen Hochanregung die Brechungsindexänderung von höherenergetischen Moden mit  $\Delta n_{101} \approx 5,2\%$  größer ist als die Brechungsindexänderung von niederenergetischen Moden mit  $\Delta n_{99} \approx 4,5\%$ . Bei 200 K bestätigt das Modell ebenfalls einen stärkeren Anstieg des Brechungsindex für höherenergetische Moden. Für die drei Lasermoden um 3,29 eV liefert die Berechnung für 200 K Brechungsindexänderungen im Bereich  $\Delta n \approx (6,6 - 7,2)\%$ . Auch hier zeigt sich eindeutig, dass höherenergetische Moden eine größere Rotverschiebung aufweisen. Es stellt sich heraus, dass der Absolutwert der Rotverschiebung der Lasermoden bei Temperaturen unterhalb von 200 K nahezu so groß ist wie der systematische Fehler der zeitaufgelösten Messung ( $\sim 0,03$  meV/ps). Daher können kleine Energieverschiebungen nicht mehr hinreichend gut aufgelöst werden.

## Zeitaufgelöste spektroskopische Ellipsometrie

In diesem Abschnitt wird ergänzend ein Vergleich zwischen der zuvor diskutierten berechneten Brechungsindexdynamik für einzelne ZnO-Nanodrähte und neuartigen Untersuchungen von S. Richter und O. Herrfurth zur zeitaufgelösten Bestimmung des komplexen Brechungsindex eines ZnO-Einkristalls [171] geführt. Es handelt sich dabei um zeitaufgelöste spektroskopische Ellipsometrie-Untersuchungen, die in Kollaboration mit dem ELI-Beamlines (Dolní Brezany, Tschechien) durchgeführt wurden. Dazu wurde ein verstärktes Ti:Sa-Lasersystem genutzt, wobei ein Teilstrahl frequenzverdreifacht ( $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$ ) wird und als Pumpstrahl dient. Dieser erzeugt beim Auftreffen eine intensitätsabhängige Ladungsträgerdichte, die hier so gewählt wurde, dass sie die Mottdichte von ZnO übersteigt. Ein weiterer Teilstrahl wird zur Weißlichtgeneration an einem  $\text{CaF}_2$ -Kristall genutzt. Der so erzeugte Weißlichtpuls besitzt eine spektrale Bandbreite von 2,0 eV bis 3,6 eV. Die Polarisationsänderung des Weißlichtpulses (Probe-Puls) wird nach der Reflexion an der Probenoberfläche untersucht. Die Verzögerungszeit  $\Delta\tau$  zwischen dem Pump- und dem Probe-Puls wird mittels einer Verzögerungsstrecke (engl.: *delay line*) variiert. Dies ermöglicht die zeitabhängige Untersuchung der ellipsometrischen Parameter. So können die optischen Eigenschaften in beliebigen Zeitabständen (bis zu 5 ns, bedingt durch die Länge der Verzögerungsstrecke) nach der Hochanregung untersucht werden. Details zum verwendeten Aufbau sind Ref. [172] zu entnehmen.

Abbildung 5.9(a) zeigt den zeitabhängigen komplexen Brechungsindex eines ZnO-Einkristalls für verschiedene Verzögerungszeiten  $\Delta\tau$  zwischen dem Pump- und dem Probe-Puls. Negative Verzögerungszeiten bedeuten, dass der Probe-Puls vor dem Pump-Puls auf der Probenoberfläche auftrifft und somit keine initiale Ladungsträgerdichteänderung vorliegt. Der Verlauf bei einer Verzögerungszeit  $\Delta\tau = -10 \text{ ps}$  in Abb. 5.9(a) entspricht daher dem Fall niedriger Ladungsträgerdichte. Der Zeitpunkt, an dem Pump- und Probe-Puls gleichzeitig auf die Probenoberfläche treffen ( $\Delta\tau = 0 \text{ ps}$ ) ist experimentell nur schwer zugänglich. Dieser wurde während der Untersuchung als der Zeitpunkt bestimmt, an dem erste Veränderungen im Messsignal beobachtet wurden. Wie in Abb. 5.9(a) zu erkennen ist, sind bereits bei Verzögerungszeiten ab  $\Delta\tau = -0,4 \text{ ps}$  Veränderungen des komplexen Brechungsindex zu beobachten. Innerhalb eines sehr kurzen Zeitbereichs baut sich die maximale Ladungsträgerdichte auf und es kommt zur Abschirmung von Exzitonen. Dadurch kommt es nach wenigen hundert Femtosekunden zur maximalen Änderung des Brechungsindex. Bis zur Verzögerungszeit 0,2 ps sinkt der Maximalwert des Brechungsindex von ca. 2,75 im Fall niedriger Ladungsträgerdichte auf ca. 2,3. Der Absorptionsindex  $k$  weist zur Verzögerungszeit 2,4 ps seine maximale Änderung auf. Dabei treten für Verzögerungszeiten im Bereich von 0,4 ps bis ca. 12 ps negative Werte auf, was das Vorhandensein von optischer Verstärkung im Halbleitermaterial belegt. Auffällig ist, dass  $k$  in den ersten hundert Femtosekunden nach der Hochanregung zunächst ansteigt (siehe dazu auch den unteren Graph in Abb. 5.9(b)).

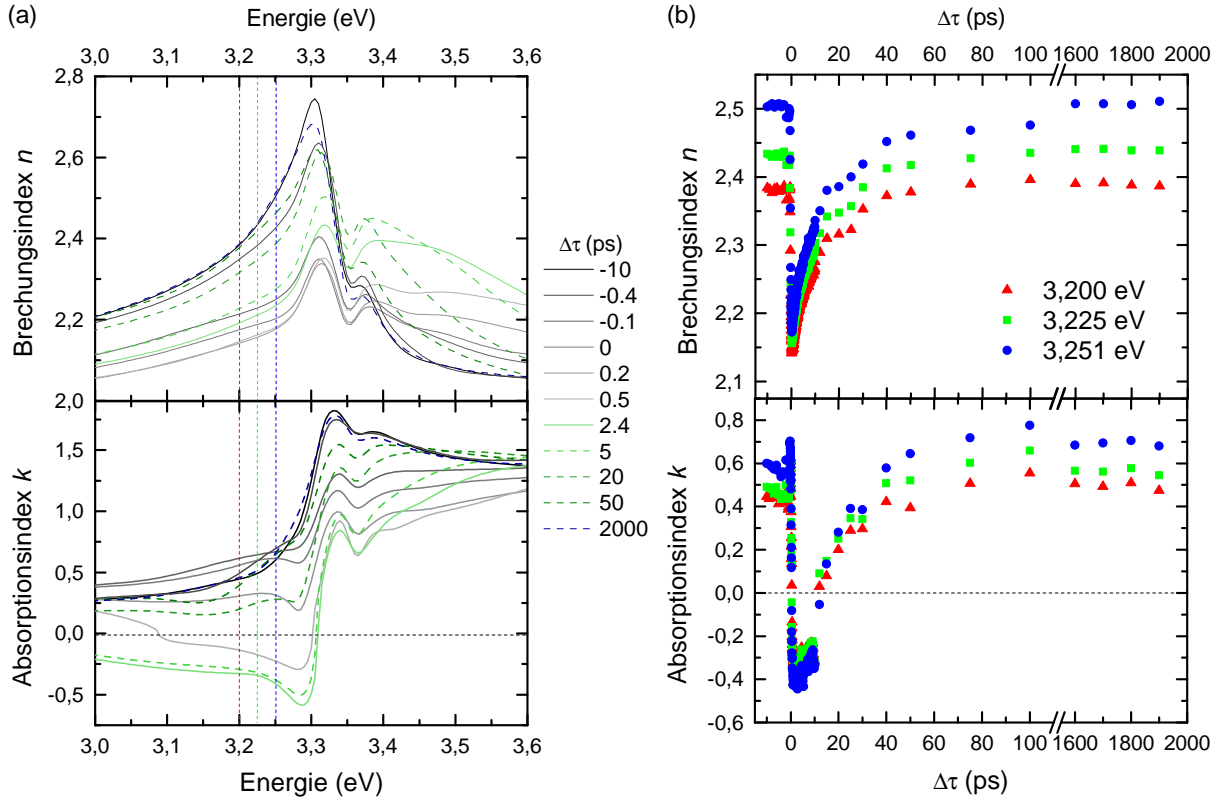


Abb. 5.9: (a) Spektren des komplexen Brechungsindex eines ZnO-Einkristalls im bandkantennahen Spektralbereich für verschiedene Verzögerungszeiten  $\Delta\tau$  zwischen Pump- und Probepuls. (b) Zeitabhängigkeit des komplexen Brechungsindex für drei ausgewählte Energien (siehe gestrichelte farbige Linien in (a)). Nach der Hochanregung ( $\Delta\tau \approx 0$ ) nähern sich  $n$  und  $k$  innerhalb weniger hundert Pikosekunden den jeweiligen Werten des Nichtanregungsfalls ( $\Delta\tau = -10$  ps) an.

Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass Exzitonen nach der Hochanregung abgeschirmt werden, sodass deren Bindungsenergie und folglich auch deren Lebensdauer abnehmen. Dadurch kommt es zu einer spektralen Verbreiterung der Exzitonresonanz. Nachdem die Exzitonen aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte abgeschirmt werden, kommt es zur Ausbildung der optischen Verstärkung. Der Spektralbereich in dem Verstärkung auftritt, erstreckt sich von ca. 3,0 eV bis 3,3 eV. Die maximalen Verstärkungswerte werden im Bereich von 3,2 eV bis 3,3 eV beobachtet. Diese Beobachtung stimmt gut mit den in Abschnitt 3 vorgestellten Berechnungen zum ladungsträgerdichteabhängigen Brechungsindex überein, die bei ähnlicher Ladungsträgerdichte Verstärkung im Energiebereich von 3,15 eV bis 3,35 eV liefert.

Nachdem sich die maximale dielektrische Veränderung in einem sehr kurzen Zeitbereich eingestellt hat, rekombinieren die erzeugten Ladungsträger, sodass es zu einer Abnahme der zur Abschirmung beitragenden Ladungsträgerdichte kommt. Dadurch steigt die Bindungsenergie der Exzitonen und es kommt zur Wiederherstellung der Exzitonresonanz. Nach 2 ns entspricht der Verlauf des komplexen Brechungsindex wieder nahezu dem Ver-

lauf ohne initiale Hochanregung (siehe Abb. 5.9(a)).

Abbildung 5.9(b) zeigt den Verlauf des zeitabhängigen komplexen Brechungsindex für drei ausgewählte Energien. Diese liegen in dem Energiebereich, in dem in Hochanregungsuntersuchungen an ZnO-Nanodrähten Lasermode beobachtet wurden (siehe Abb. 5.1(b)). Analog zum vorherigen Abschnitt wurde die relative Änderung des Brechungsindex innerhalb der ersten 100 ps nach der Hochanregung betrachtet. Der Brechungsindex steigt bei der Energie 3,225 eV in Folge der Ladungsträgerrekombination von 2,16 auf 2,42, was einer Änderung von ca. 12,0 % entspricht. Diese relative Änderung ist etwas größer als der im vorherigen Abschnitt bestimmte Wert (ca. 4,8 %,  $n$  steigt von 2,30 auf 2,41), bei dem die Rotverschiebung von Lasermode betrachtet wurde. Zu bemerken ist jedoch, dass die Bestimmung der Rotverschiebung der Lasermode in den ersten Pikosekunden nach der Hochanregung nur schwer zu bestimmen ist und daher wahrscheinlich unterschätzt wird. Betrachtet man bei beiden Untersuchungsmethoden den Zeitraum zwischen 10 ps und 100 ps stimmten die relativen Brechungsindexänderungen gut überein. Bemerkenswert dabei ist, dass bei beiden Untersuchungen völlig verschiedene Strukturen verwendet wurden.

Aus den vorgestellten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Methode der zeitaufgelösten spektroskopischen Ellipsometrie eine vielversprechende Methode ist, um die Dynamik des komplexen Brechungsindex nach einem Hochanregungsprozess zu untersuchen. Ein wichtiger Vorteil dieser Technik ist die Zeitauflösung im Bereich von wenigen hundert Femtosekunden. Auffällig ist, dass die Exzitonresonanz selbst bei maximaler Änderung noch beobachtet wird. Dies weist darauf hin, dass in einem Teil des untersuchten Probenvolumens eine geringere Ladungsträgerdichte vorliegt. Eine mögliche Erklärung könnte die unterschiedliche Eindringtiefe des UV-Lichts (Pump-Puls) und des Weißlichts (Probe-Puls) sein. Vom Pump-Puls wird nur oberflächennah eine hohe Ladungsträgerdichte erzeugt, wohingegen der Probe-Puls tief ins Volumenmaterial eindringt und damit eine mittlere Ladungsträgerdichte erfährt. Die Modellierung der ellipsometrischen Parameter ist aufgrund dieser Besonderheiten eine große Herausforderung und ist Gegenstand aktueller Forschung [171].

## 5.4 Emissionsspektren von verschiedenen ZnO-Nano- und Mikrostrukturen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Anregungsbedingungen auf die Emissionseigenschaften von verschiedenen Nano- und Mikrostrukturen mit unterschiedlicher Resonatorgeometrie untersucht. Dazu werden die Lasermoden von Nanodrähten, tetrapod-förmigen Nanopartikeln und Mikrodrähten hinsichtlich ihrer Energie und Linienbreite verglichen. Es wird gezeigt, dass die Strukturgröße maßgeblichen Einfluss auf die Emissionseigenschaften hat. Die limitierte Eindringtiefe des Anregungslasers und die kurze Diffusionslänge von angeregten Ladungsträgern führen dazu, dass nur ein bestimmter Volumenanteil der untersuchten Struktur hochangeregt wird. Der Einfluss des verbleibenden niedrigangeregten Gebietes wird mithilfe des in Abschnitt 3 vorgestellten Modells zum ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex diskutiert. In diesem Zusammenhang wird hier das Konzept der „Absorptiven Modenselektion“ eingeführt. Weiterhin wird gezeigt, dass die Emissionseigenschaften eines einzelnen Nanodrahts gezielt manipuliert werden können, indem die Anregungsbedingungen in Form des Anregungsgebietes verändert werden.

### 5.4.1 Laseremission

Die REM-Aufnahmen von drei ZnO-Nano- und Mikrostrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind in Abb. 5.10(a) dargestellt. Es handelt sich dabei um einen Nanodraht mit einer Länge von ca.  $7,9\,\mu\text{m}$  und einem Durchmesser im Bereich von 165 nm bis 190 nm, um einen Mikrodraht mit einem Durchmesser von  $3,5\,\mu\text{m}$  und um einen tetrapod-förmigen Nanopartikel mit einer Beinlänge von ca. 800 nm und einem Beindurchmesser von ca. 400 nm. Abbildung 5.10(b) zeigt die PL-Spektren der drei beschriebenen Strukturen für jeweils drei verschiedene Anregungsdichten. Es ist in allen Strukturen ein eindeutiger Übergang von spontaner exzitonischer Emission zu stimulierter Emission zu beobachten. Dass es sich in den drei dargestellten Beispielen um einen Laserübergang handelt, wird in Abb. 5.10(c) anhand der integrierten PL-Intensität in Abhängigkeit der Anregungsdichte demonstriert. Diese weisen ein typisches Schwellverhalten auf, was sich in doppellogarithmischer Darstellung als S-Form ausdrückt. Die Anpassung des multimodalen Lasermodells liefert die jeweilige Schwelldichte.

Augenscheinlich unterscheiden sich die Energien der beobachteten Lasermoden bei den untersuchten Mikro- und Nanostrukturen deutlich voneinander. Im Fall des Mikrodrahts (blaue Spektren in Abb. 5.10(b)) liegt die Schwelldichte bei  $P_{\text{th}} \approx 180\,\mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Die Laseremission tritt bei einer Energie um 3,18 eV auf. Bei den Lasermoden im hexagonalen Mikrodraht handelt es sich um hexagonale Whispering-Gallery-Moden (WGM) [37, 96]. Eine weitere Erhöhung der Anregungsdichte führt zur Verstärkung weiterer WGM auf der niederenergetischen Seite der Hauptemission. Die Laseremission aus äquidistanten Fabry-



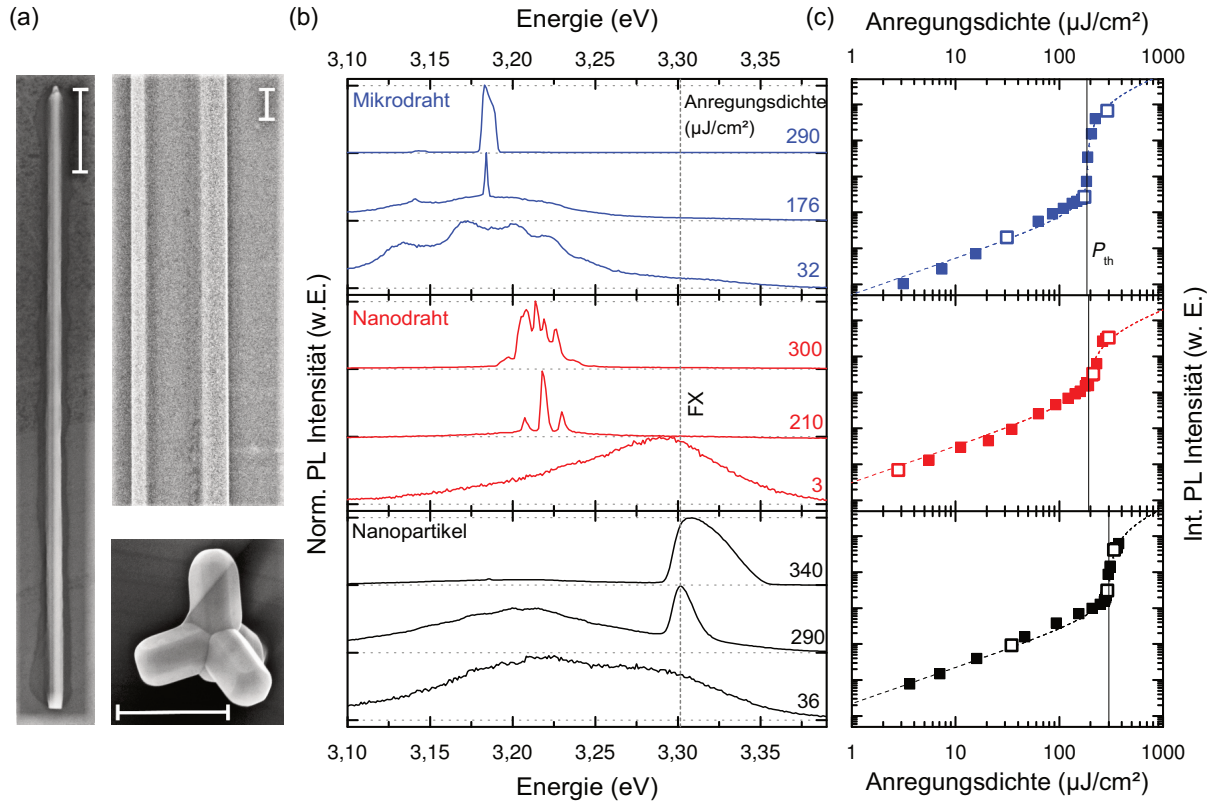


Abb. 5.10: (a) REM-Aufnahme eines ZnO-Nanodrahts (Länge  $7,9\ \mu\text{m}$ , Durchmesser  $(165 - 190)\ \text{nm}$ ), Mikrodrahts (Durchmesser  $3,5\ \mu\text{m}$ ) und tetrapod-förmigen Nanopartikels (Beinlänge von ca.  $800\ \text{nm}$  und Beindurchmesser von ca.  $400\ \text{nm}$ ). Der weißen Balken markieren die Länge  $1\ \mu\text{m}$ . (b) Die Raumtemperatur  $\mu\text{-PL}$ -Spektren der in (a) dargestellten Strukturen zeigen, dass größere Strukturen Lasermoden bei niedrigeren Energien aufweisen. Die Anregung erfolgte mit dem Ti:Sa-Laser ( $355\ \text{nm}$ ). (c) Doppellogarithmische Darstellung der integrierten  $\mu\text{-PL}$ -Intensitäten in Abhängigkeit von der Anregungsdichte. Die offenen Quadrate entsprechen dabei den in (b) dargestellten Spektren.

Perót-Moden (FPM) des einzelnen Nanodrahts (rote Spektren in Abb. 5.10(b)) wird im Energiebereich von  $3,19\ \text{eV}$  bis  $3,23\ \text{eV}$  beobachtet. Die Schwelldichte des Nanodrahts beträgt  $P_{th} \approx 190\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Wie im Fall des Mikrodrahtes werden auch beim Nanodraht mit weiter steigender Anregungsdichte Lasermoden auf der niederenergetischen Emissionsseite beobachtet. Der tetrapod-förmige Nanopartikel weist eine Schwelldichte  $P_{th} \approx 270\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$  auf. Hier wird die Laseremission bei deutlichen höheren Energien um  $3,30\ \text{eV}$  beobachtet. Auffällig ist, dass die Laseremission in demjenigen Energiebereich beobachtet wird, in der die Emission des freien Exzitons bei Raumtemperatur erwartet wird. Zusätzlich wird festgestellt, dass die Laserlinie des Nanopartikels eine deutlich größere Linienbreite aufweist als die des Nanodrahts bzw. Mikrodrahts. Weiterhin wird eine Verbreiterung der Laseremissionslinie mit ansteigender Anregungsdichte zu höheren Energien hin beobachtet (schwarze Spektren in Abb. 5.10(b)).

Die beschriebenen Emissionseigenschaften sind typisch für die jeweiligen Strukturtypen, wie es im Rahmen dieser Arbeit und in der Literatur beobachtet wurde. Auffällig ist,

dass die beobachteten Schwellwerte des Laserprozesses für alle Strukturen ähnlich sind. Daher können Renormalisierungseffekte aufgrund unterschiedlicher Ladungsträgerdichten und damit verbundene Energieverschiebungen in den beschriebenen Untersuchungen weitgehend ausgeschlossen werden. Die beobachteten Unterschiede in den Emissionseigenschaften können daher ausschließlich durch die Geometrie der Strukturtypen verursacht sein. Der zugrundeliegende Effekt wird im Folgenden vorgestellt.

### 5.4.2 Absorptive Modenselektion

Die unterschiedlichen Emissionsenergien der Lasermoden verschiedener Strukturtypen können schlüssig erklärt werden, indem das spektrale Verstärkungsprofil des hochangeregten Halbleitermaterials sowie die räumliche Verteilung des Gebietes, in dem Verstärkung auftritt, betrachtet werden. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 5.11(a) der berechnete komplexe Brechungsindex für den Fall niedriger Ladungsträgerdichte ( $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ,  $n \ll n_{\text{Mott}}$ ) und hoher Ladungsträgerdichte ( $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ,  $n > n_{\text{Mott}}$ ) dargestellt. Die Berechnung des ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex ist in Abschnitt 3 erläutert. Die Exzitonabsorption ist im Falle niedriger Ladungsträgerdichte als ausgeprägtes Maximum erkennbar. Durch die Abschirmung der Exzitonen verschwindet die Exzitonabsorption bei Erhöhung der Ladungsträgerdichte. Zusätzlich sind im Fall hoher Ladungsträgerdichte negative Werte des Absorptionsindex  $k$  im Energiebereich zwischen 3,1 eV und 3,35 eV zu erkennen. In diesem Energiebereich kann es demnach prinzipiell zur Verstärkung von Resonatormoden kommen. Der Verstärkungsbereich im bandkantennahen Spektralbereich ist in Abb. 5.11(b) vergrößert dargestellt. Die maximale Verstärkung  $g_{\text{max}}$  wird anhand der Berechnung im Bereich zwischen 3,25 eV und 3,30 eV erwartet. Jeder der verschieden schraffierten Bereiche stellt eine Vielzahl von experimentell beobachteten Lasermodenenergien für Mikrodrähte [31, 32], Nanodrähte/-bänder [28, 34] und Nanopartikel [29, 173] dar. Augenscheinlich werden Lasermoden bei kleinen Nanopartikeln im Vergleich zu  $\mu\text{m}$ -langen Nanodrähten und  $\mu\text{m}$ -dicken Mikrodrähten bei höheren Energien beobachtet. Weiterhin fällt auf, dass die bei Mikrodrähten dominanten Lasermoden in demjenigen Energiebereich beobachtet werden, in dem der Verstärkungswert deutlich geringer als der Maximalwert  $g_{\text{max}}$  ist. In diesem Energiebereich ist der Absorptionsindex  $k$  im Fall niedriger Ladungsträgerdichte nahezu auf Null abgefallen.

Dieses modenselektive Verhalten kann mithilfe der räumlichen Absorptionsbedingungen bei der Anregung in den verschiedenen Strukturgeometrien erklärt werden. Aufgrund der konfokalen Anregungsgeometrie werden Mikrodrähte nur von der laserzugewandten Seite angeregt (siehe Abb. 5.12). Die limitierte Eindringtiefe des Anregungslichts von ca. 65 nm bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm und die Ladungsträgerdiffusion mit einer typischen Diffusionslänge von ca. 0,25  $\mu\text{m}$  bis 0,50  $\mu\text{m}$  [174, 175] führt zur

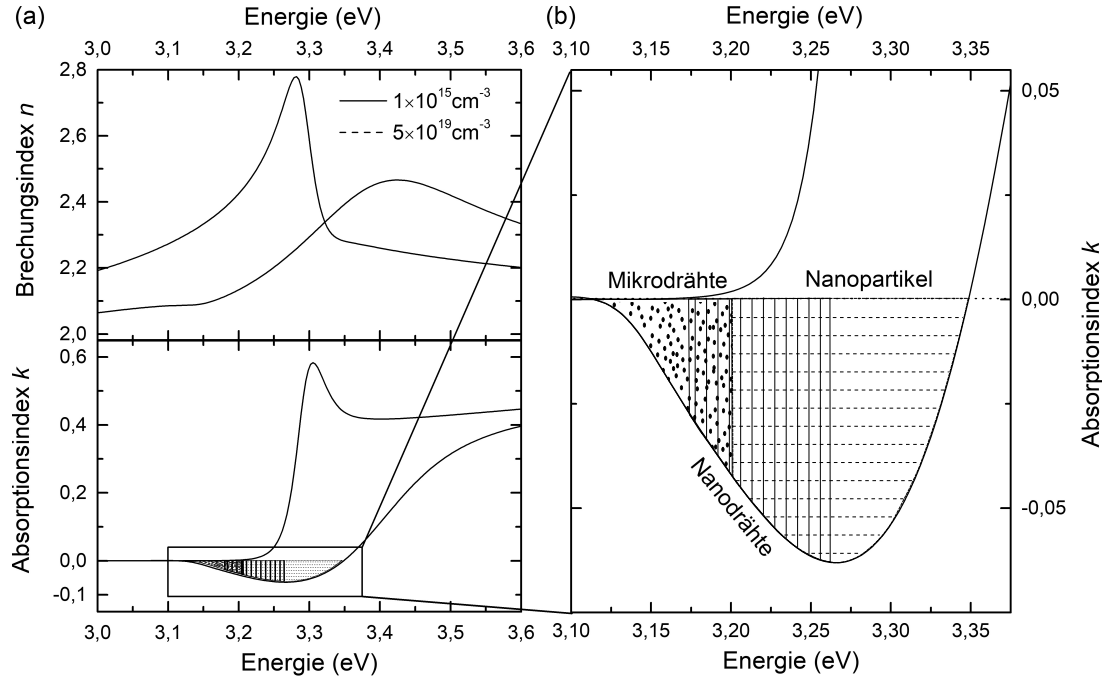


Abb. 5.11: (a) Berechneter komplexer Brechungsindex für die Ladungsträgerdichten  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (durchgezogene Linie) und  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (gestrichelte Linie). (b) Darstellung des Absorptionsindex  $k$  im bandkantennahen Energiebereich. Die unterschiedlich schraffierten Bereiche kennzeichnen Energiebereiche, in denen Lasermode bei verschiedenen Strukturtypen (Mikrodrähte, Nanodrähte und Nanopartikel) beobachtet wurden.

geringer werdenden Ladungsträgerdichte innerhalb des Mikrodrahts und zu einem nichtangeregten Gebiet auf der laserabgewandten Seite. Die resultierende Ladungsträgerdichteverteilung ist in Abb. 5.12 anhand eines Farbverlaufs schematisch dargestellt. Bei einem typischen PL-Experiment an einem Mikrodraht existiert folglich sowohl ein hoch angeregtes Gebiet, in dem die resonanten WGM verstärkt werden können, als auch ein niedrig angeregtes Gebiet, in dem Absorption stattfindet. Der Verlauf des Absorptionsindex  $k$  im bandkantennahen Spektralbereich (siehe Abb. 5.11(b)) zeigt, dass im Fall niedriger Ladungsträgerdichte (laserabgewandte Seite) ab einer Energie von ca. 3,20 eV Absorption einsetzt, die die Unterdrückung von WGM mit Energien oberhalb dieser kritischen Energie verursacht. Aufgrund der Absorption in dem laserabgewandten Gebiet werden in PL-Untersuchungen nur Moden unterhalb einer Energie von ca. 3,20 eV beobachtet. Zu bemerken ist, dass Lasermode im Fall von ZnO-Mikrodrähten bis zu einer Energie von ca. 3,10 eV beobachtet werden, obwohl der Verstärkungswert hier sehr gering ist. Dies kann mit den sehr geringen Spiegelverlusten beim Umlauf der WGM im Mikrodrahtresonator infolge von Totalreflexion erklärt werden.

Im Fall von Nanodrähten mit einer typischen Länge von  $5 \mu\text{m}$  bis  $20 \mu\text{m}$  verursacht das gaussförmige Intensitätsprofil des Anregungslasers eine inhomogene Anregung entlang des Nanodrahts. Dadurch kommt es zu einem Ladungsträgerdichtegradienten mit einer maximalen Dichte in der Nanodrahtmitte und einem Minimum in den facettennahen

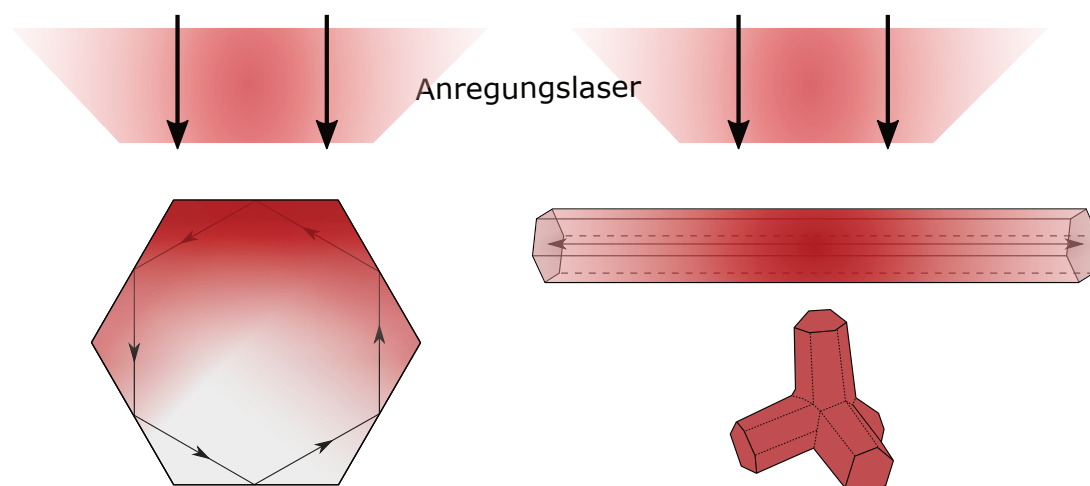


Abb. 5.12: Darstellung der Anregungsbereiche in verschiedenen Nano- und Mikrostrukturen (Mikrodraht, Nanodraht und Nanopartikel) unter der Anregung mit einem Laserstrahl mit gaussförmigem Intensitätsprofil. Rote Bereiche kennzeichnen eine hohe Ladungsträgerdichte und damit Verstärkung, wohingegen weiße Bereiche eine geringe Ladungsträgerdichte und damit Absorption, kennzeichnen.

Bereichen (siehe Farbgradient in Abb. 5.12)). Je nach Länge des Nanodrahts bzw. Durchmesser des Anregungslasers fällt der Ladungsträgerdichtegradient verschieden stark aus. Die resonanten FPM durchlaufen daher beim Umlauf durch den Nanodrahtresonator das hoch angeregte Nanodrahtzentrum als auch die niedrig angeregten facettennahen Bereiche. Wenn die Ladungsträgerdichte im facettennahen Bereich geringer als die Mott-dichte ist, führt dies wie im Fall der laserabgewandten Mikrodrahtseite zur Absorption der Moden außerhalb des Transparenzbereiches. In PL-Untersuchungen werden daher FPM bei solchen Energien detektiert, bei denen die Verstärkung so hoch ist, dass die neben den Spiegelverlusten auftretende Absorption in den facettennahen Bereichen kompensiert werden kann. Im Fall des in Abb. 5.10(b) dargestellten Beispiels tritt das im Energiebereich von 3,19 eV bis 3,23 eV auf. Für Energien unterhalb 3,19 eV ist die zur Verfügung stehende Verstärkung so gering, dass die Spiegelverluste an den Endfacetten des Nanodrahts nicht mehr kompensiert werden können.

Bei tetrapod-förmigen Nanopartikeln mit einer maximalen Ausdehnung von ca.  $2\text{ }\mu\text{m}$  führt die konfokale Anregung und die Ladungsträgerdiffusion zu einer homogenen Ladungsträgerdichteverteilung. Da hier keine niedrig angeregten Gebiete vorhanden sind, werden die resonanten Lasermoden im gesamten Strukturvolumen verstärkt. Dies hat zur Folge, dass keine Absorption der resonanten Lasermoden im höherenergetischen Bereich stattfindet. Daher werden in PL-Untersuchungen Lasermoden mit Energien im Bereich des Verstärkungsprofilmaximums und sogar darüber beobachtet. Abbildung 5.11(b) zeigt das Maximum des Verstärkungsprofils bei ca. 3,27 eV und das Vorhandensein von Verstärkung bis zu einer Energie von ca. 3,35 eV. Dieser Befund erklärt die in Abb. 5.10(b) dargestellte experimentelle Beobachtung von hochenergetischen Lasermoden um 3,3 eV

sehr gut. Das Auftreten der Lasermode im Bereich der maximalen Verstärkung widerspricht jedoch dem experimentell beobachteten Schwellwert für den Laserprozess in tetrapod-förmigen Nanopartikeln. Dieser liegt mit einem Wert  $P_{\text{th}} \approx 270 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  sogar höher als derjenige von Mikrodrähten und Nanodrähten. Bei der Betrachtung der Resonatorlänge wird jedoch klar, dass die Moden im Nanopartikel während eines Umlaufs aufgrund des kleineren Volumens deutlich weniger Materialverstärkung erfahren. Daher ist in dem kleineren Volumen ein höherer maximaler Verstärkungswert durch eine höhere Ladungsträgerdichte notwendig, um die Spiegelverluste zu kompensieren.

### **Einfluss der Resonatorverluste**

Die verschiedenen Resonatorgeometrien der einzelnen Nano- und Mikrostrukturen haben unterschiedliche Rückkopplungsmechanismen zur Folge. Beim Mikrodraht werden die resonanten WGM durch Totalreflexion an den inneren Seitenflächen des hexagonalen Querschnitts reflektiert. Bis auf einen geringen Anteil, der an den Mikrodrahtkanten ausgekoppelt wird [97], treten dadurch sehr geringe Kavitätsverluste auf. Bei den Nanostrukturen werden die resonanten Moden vorwiegend an den Endfacetten reflektiert. Diese Rückkopplung ist durch geringe Reflektivitäten von 10 % bis 30 % sehr verlustreich, sodass Resonatorverluste bei Nanostrukturen eine deutlich größere Rolle spielen als bspw. bei Mikrodrähten. Dadurch dominiert der im vorherigen Kapitel beschriebene Absorptionsverlust durch die inhomogene Ladungsträgerdichteverteilung in größeren Strukturen die Verlustprozesse. Durch die größeren Resonatorverluste bei kleinen Strukturen ist eine größere Anregungsdichte notwendig, um Laseremission zu beobachten. Mit kleiner werdender Struktur steht außerdem weniger aktives Material zur Verfügung, das zur Verstärkung beitragen kann. Daher sind höhere Verstärkungswerte notwendig, um die Resonatorverluste auszugleichen. Diese sind jedoch nur bei höheren Energien möglich, wie es in Abb. 5.11(b) dargestellt ist. Dies erklärt, dass Lasermode bei Nanopartikeln fast ausschließlich im Energiebereich um das Maximum des Verstärkungsprofils auftreten. Nanopartikel werden vom Anregungslaser homogen ausgeleuchtet, sodass Absorptionsverluste aufgrund einer inhomogenen Ladungsträgerdichteverteilung vernachlässigt werden können. Bei Nanodrähten spielen beide Verlustmechanismen eine wichtige Rolle; Absorption von hochenergetischen Moden im facettennahen Bereich und die hohen Reflexionsverluste an den Endfacetten. Deren Einfluss wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

### **Absorptive Modenselektion in einzelnen ZnO-Nanodrähten**

Im Folgenden wird das Konzept der absorptiven Modenselektion für den Fall eines einzelnen Nanodrahts vorgestellt. Nanodrähte eignen sich hierzu besonders gut, da das Verhältnis zwischen nicht angeregtem und angeregtem Volumen über den Durchmesser des Anregungslaserstrahls in einfacher Weise verändert werden kann. Experimentell wurde der

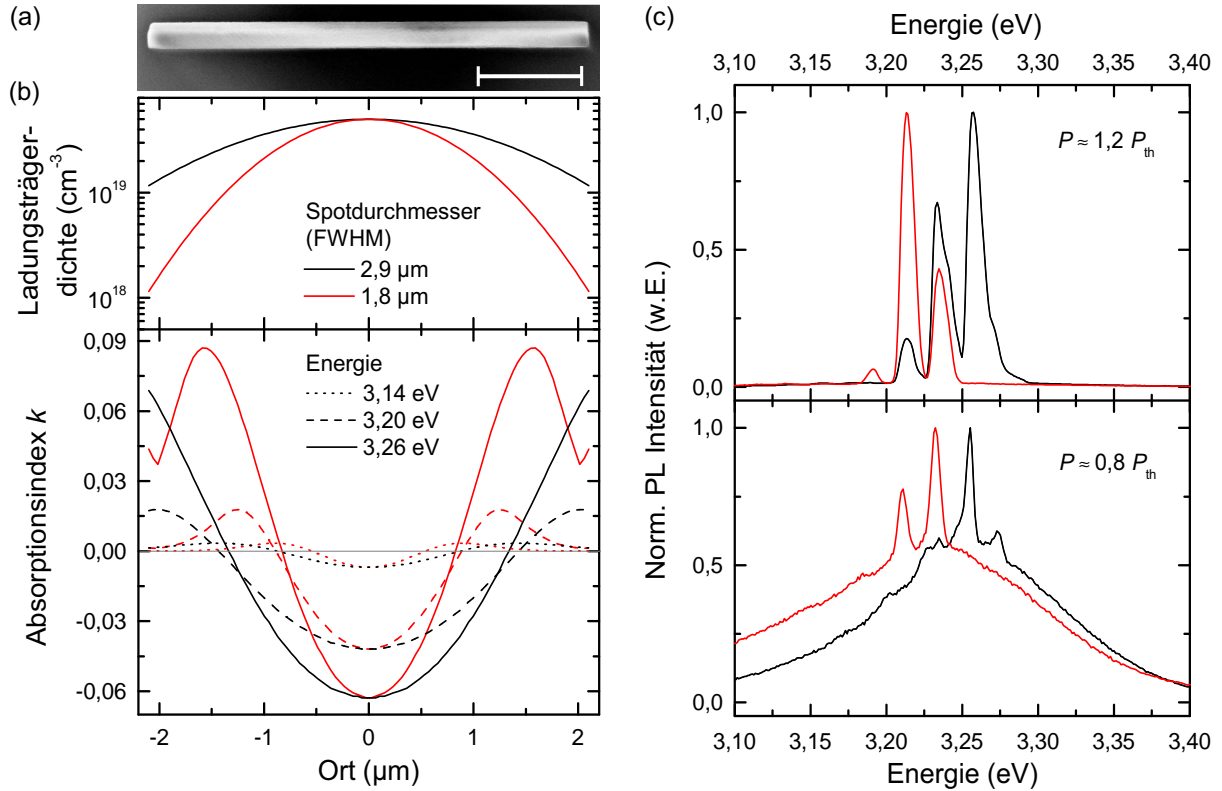


Abb. 5.13: (a) REM-Aufnahme eines ZnO-Nanodrahts mit einer Länge von  $4,2\text{ }\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von  $245\text{ nm}$ . Der weiße Balken markiert die Länge  $1\text{ }\mu\text{m}$ . (b) Berechnete Ladungsträgerdichte- und Absorptionsindexverteilung entlang des in (a) dargestellten Nanodrahts, wenn dieser mit zwei verschiedenen Spotgrößen ( $2,9\text{ }\mu\text{m}$  schwarz und  $1,8\text{ }\mu\text{m}$  rot) angeregt wird. Die Absorptionsindexverteilung ist für die Energien  $3,14\text{ eV}$ ,  $3,20\text{ eV}$  und  $3,26\text{ eV}$  dargestellt. (c) Die Emissionsspektren des in (a) dargestellten ZnO-Nanodrahts (Schwelldichte  $P_{th} \approx 650\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) zeigt, dass die Anregung mit einem größerem Spot zur Verstärkung von Moden auf der hochenergetischen Seite der Spektren führt. Als Anregungsquelle wurde der Ti:Sa-Laser ( $\lambda_{ex} = 355\text{ nm}$ ) genutzt.

in Abb. 5.13(a) dargestellte  $4,2\text{ }\mu\text{m}$  lange Nanodraht mit den zwei verschiedenen Strahldurchmessern  $1,8\text{ }\mu\text{m}$  und  $2,9\text{ }\mu\text{m}$  angeregt.

Um das absorbierende Nanodrahtvolumen abzuschätzen, wurden folgende Annahmen getroffen: (i) Das Intensitätsprofil des Anregungslasers wird als gaussförmig betrachtet. (ii) Die Diffusionslängen im Bereich von  $200\text{ nm}$  und  $500\text{ nm}$  führen zu einer homogenen Verteilung der Ladungsträgerdichte im Nanodrahtquerschnitt. (iii) Ladungsträgerdiffusion entlang der Drahtachse und nichtlineare Korrelationen zwischen Generationsrate und Diffusionsparametern werden vernachlässigt.

Mit diesen Vereinfachungen wird angenommen, dass sich beim Anregungsprozess eine gaussförmige Ladungsträgerdichteverteilung um die Nanodrahtmitte einstellt. Da der hier untersuchte Nanodraht deutlich kürzer als der in Abb. 5.10(a) dargestellte Nanodraht ist, weist dieser die höhere Schwelldichte  $P_{th} \approx 650\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$  auf. Die Abschätzung der Ladungsträgerdichte am Schwellwert mittels Gl. 2.25 liefert einen Wert von ca.  $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ .

Der obere Graph in Abb. 5.13(b) gibt den Verlauf der Ladungsträgerdichte für die beiden Strahldurchmesser von  $1,8\,\mu\text{m}$  (rot) und  $2,9\,\mu\text{m}$  (schwarz) für die maximale Ladungsträgerdichte von  $5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  wieder. Die angegebenen Werte der Strahldurchmesser sind die FWHM-Werte des gaussförmigen Intensitätsprofils, die mithilfe des Knife-Edge-Verfahrens ermittelt wurden. Es zeigt sich, dass die Ladungsträgerdichte im Randbereich des Nanodrahts im Fall des kleineren Strahldurchmessers auf ca.  $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  und damit unter die Mottdichte abfällt. Im Fall des größeren Strahldurchmessers wird im facettennahen Bereich eine Ladungsträgerdichte von ca.  $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  beobachtet. Mithilfe des in Abschnitt 3 beschriebenen Modells wurde der Absorptionsindex  $k$  für den ermittelten Verlauf der Ladungsträgerdichte bestimmt. Dessen Verlauf entlang des Nanodrahts ist im unteren Graph in Abb. 5.13(b) für die drei Energien  $3,14\text{ eV}$ ,  $3,20\text{ eV}$  und  $3,26\text{ eV}$  dargestellt. Im Fall des größeren Strahldurchmessers trägt die Länge von ca.  $2,7\,\mu\text{m}$  zur Verstärkung der Lasermode mit einer Energie von  $3,20\text{ eV}$  bei, wohingegen nur ca.  $1,7\,\mu\text{m}$  des Nanodrahts beim kleineren Strahldurchmesser zur Verstärkung beitragen (vgl. dazu die durchgezogenen Linien). Diese Betrachtung zeigt, dass das Verhältnis von nicht angeregtem zu angeregtem Volumen mithilfe eines größeren Strahldurchmessers deutlich verkleinert wird.

Die Auswirkung auf die Laseremission des Nanodrahts ist in Abb. 5.13(c) dargestellt. Es ist für zwei Anregungsdichten um den Laserschwelwert gezeigt, dass zusätzliche Moden auf der hochenergetischen Seite des Spektrums um  $3,26\text{ eV}$  auftauchen, wenn der Nanodraht mit dem größeren Strahldurchmesser angeregt wird.

Betrachtet man den Verlauf des Absorptionsindex  $k$  entlang des Nanodrahts im unteren Graphen von Abb. 5.13(b), stellt man fest, dass die Lasermode mit einer Energie von  $3,26\text{ eV}$  (durchgezogene Linien) einerseits die größten Verstärkungswerte im hoch angeregten Nanodrahtvolumen erfährt, andererseits aber auch die höchste Absorption im niedrig angeregten Gebiet hat. Durch den starken Anstieg der Absorption im niedrig angeregten Gebiet ist eine homogene Ladungsträgerdichteverteilung und damit ein möglichst großer Strahldurchmesser notwendig, um diese Lasermode anzuregen. Die Lasermode mit einer Energie von  $3,20\text{ eV}$  kann sowohl mit kleinerem, als auch mit größerem Strahldurchmesser angeregt werden. Der Verlauf des Absorptionsindex  $k$  entlang des Nanodrahts im unteren Graphen von Abb. 5.13(b) veranschaulicht, dass große Verstärkungswerte im hoch angeregten Gebiet verhältnismäßig kleinen Absorptionswerten im niedrig angeregten Gebiet gegenüberstehen. Daher reicht ein kleineres Verstärkungsgebiet aus, um Lasermoden in diesem Energiebereich anzuregen. Bei niedrigen Energien wie z.B.  $3,14\text{ eV}$  (Transparenzbereich) liegt kaum noch Absorption im niedrig angeregten Gebiet vor. Außerdem werden auch die Verstärkungswerte im hoch angeregten Gebiet verschwindend gering. Dies verhindert hohe Intensitäten solcher Moden im Emissionsspektrum einzelner Nanostrukturen.

### 5.4.3 Modenverbreiterung

Es wurde festgestellt, dass die zeitintegrierte Laseremission für kleine Strukturen spektral breiter ist als für ausgedehntere Strukturen (siehe Abb. 5.10(b)). Das ist eine direkte Konsequenz der kurzen Pulsdauer des Anregungslasers und der Tatsache, dass in den kleineren Strukturen ein größerer Resonatoranteil hochangeregt ist. Der kurze Anregungspuls erzeugt ein Reservoir an Ladungsträgern mit hoher Dichte, welche auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden abnimmt. Die zeitabhängige Abnahme der Ladungsträgerdichte führt zur Erhöhung des Brechungsindex und folglich zu einer zeitabhängigen Rotverschiebung  $\Delta E$  der Lasermoden nach der Anregung (siehe Abschnitt 5.3). Dies führt zu einer Verbreiterung der Laserlinien in zeitintegrierten PL-Experimenten.

Vereinfacht kann für WGM der Zusammenhang zwischen angeregtem Resonatoranteil und Änderung der Modenenergie folgendermaßen dargestellt werden: Resonante Wellenlängen  $\lambda_N$  in einer Kavität sind dadurch bestimmt, dass die optische Kavitätslänge  $n_0 L$  ein ganzzahliges Vielfaches  $N$  der Wellenlänge ist

$$N\lambda_N = n_0 L. \quad (5.2)$$

Betrachtet wird jetzt eine Kavität, die in zwei Teile  $L = L_1 + L_2$  unterteilt ist, von denen der erste Teil  $L_1$  hochangeregt ist und deshalb eine Änderung des Brechungsindex von  $n_1 = n_0 + \Delta n$  vorliegt und der zweite Teil  $L_2$  unverändert bleibt, d.h.  $n_2 = n_0$ . Gleichung 5.2 geht damit über in

$$N\lambda'_N = (n_0 + \Delta n)L_1 + n_0 L_2. \quad (5.3)$$

Die Anregung führt daher zu einer Veränderung der resonanten Modenwellenlänge  $\Delta\lambda_N$  der  $N$ -ten Mode

$$\Delta\lambda_N = \frac{\Delta n L_1}{N}. \quad (5.4)$$

Wird die Modenzahl  $N$  mithilfe von Gl. 5.2 angenähert, findet man eine direkte Proportionalität zwischen der Modenverschiebung  $\Delta\lambda_N$  und dem Verhältnis zwischen angeregter und nicht angeregter Kavitätslänge  $L_1/L$

$$\Delta\lambda_N \sim \lambda_N \frac{\Delta n}{n_0} \frac{L_1}{L}. \quad (5.5)$$

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine umfassende temperaturabhängige Untersuchung der Lasereigenschaften einzelner ZnO-Nanodrähte beschrieben. Die monoexponentielle Temperaturabhängigkeit der Laserschwelldichte und die Temperaturunabhängigkeit der bei-



den Zerfallszeiten  $\tau_1 = (3,8 - 7,2)$  ps und  $\tau_2 = (75 - 150)$  ps zeigen, dass die Streuung von Ladungsträgern im Elektron-Loch-Plasma im gesamten Temperaturbereich von 10 K bis 300 K der dominierende Verstärkungsmechanismus ist. Es wurde gezeigt, dass die Anschaltzeit der Nanodrahtemission  $t_{\text{on}}$  stark von der Anregungsdichte abhängt und im mittleren Anregungsbereich eine Temperaturabhängigkeit aufweist, die der der Exzitonlebensdauer ähnlich ist. Die Zeit  $t_{\text{on}}$  variiert im Bereich von ca. 30 ps im Fall niedriger Anregungsdichten und (1,3 – 5) ps im Laserregime. Es gibt drei Anregungsbereiche, in denen unterschiedliche Streuprozesse zur Relaxation der angeregten Ladungsträger in den Grundzustand beitragen.

Es wurde gezeigt, dass die zeitabhängige Rotverschiebung der Lasermode bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt ist und deshalb zu einer temperaturabhängigen Modenverbreiterung in zeitintegrierten Spektren führt. Die Rotverschiebung der Lasermode wurde auf die Brechungsindexänderung in Folge der Abnahme der Ladungsträgerdichte zurückgeführt. Durch die Zusammenführung von Berechnungen des ladungsträgerdichteabhängigen Brechungsindex einerseits und der Dynamikparameter (Zerfallszeiten und Amplituden) aus den zeitaufgelösten Laseruntersuchungen andererseits wurde der zeitabhängige Brechungsindex der Lasermode berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass in den ersten 100 ps eine Brechungsindexänderung von ca. 4,8 % bei 300 K und ca. 6,0 % bei 200 K auftritt. Der temperaturabhängige Absolutwert der Brechungsindexänderung wurde auf die bei beiden Temperaturen unterschiedliche Dispersion zurückgeführt.

Diese Ergebnisse wurden mit neuartigen zeitaufgelösten Ellipsometrie-Untersuchungen an einem ZnO-Einkristall verglichen. Die dort gefundene Brechungsindexänderung in den ersten 100 ps nach der optischen Hochanregung stimmt gut mit den zuvor ermittelten Werten überein. Nach ca. 1 ns hat die Ladungsträgerdichte so weit abgenommen, dass der komplexe Brechungsindex nahezu dem Verlauf bei niedriger Ladungsträgerdichte entspricht. Die maximale Verstärkung wurde im Energiebereich von 3,2 eV bis 3,3 eV beobachtet. Dieser Befund stimmt gut mit den in Abschnitt 3 vorgestellten Berechnungen zum ladungsträgerdichteabhängigen Brechungsindex überein.

Es wurde gezeigt, dass verschiedene ZnO-basierte Nano- und Mikrostrukturen bei Raumtemperatur unter optischer Hochanregung als Laser agieren. Die Eigenschaften der Laseremission einzelner Nanodrähte, Mikrodrähte und tetrapod-förmiger Nanopartikel hängen stark von deren Strukturgeometrie und den Anregungsbedingungen ab. Es wurde ein Modell entwickelt, das anhand der Strukturgeometrie verbunden mit der Lasereindringtiefe, Ladungsträgerdiffusion und der Kenntnis des ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex das Auftreten der unterschiedlichen Emissionseigenschaften beschreibt. Dieses Konzept wurde hier als "Absorptive Modenselektion" eingeführt.



# 6 Emission aus einzelnen CuI-Mikrodrähten

Mit einer Bandlückenenergie von 3,115 eV bei 4 K [58] und 2,95 eV bei 300 K [59] und einer Exzitonbindungsenergie von 62 meV [62] weist CuI in der Zinkblende-Phase ähnliche Eigenschaften auf wie ZnO. Jedoch unterscheiden sich beide Materialien neben der Kristallstruktur grundlegend in deren elektrischen Eigenschaften. So weist CuI im Gegensatz zu ZnO eine intrinsische Löcher-Leitfähigkeit [60, 176] mit einer hohen Löchermobilität bis zu  $43 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [67] auf. Daher ist CuI gut geeignet, um als p-Typ-Komponente in optoelektronischen Bauelementen, wie z.B. in transparenten p-n-Heteroübergängen [45, 177], eingesetzt zu werden.

Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen zur grundlegende Charakterisierung von CuI-Mikrodrähten vorgestellt, die von S. Blaurock in einem modifizierten CVD-Prozess hergestellt wurden. Der angewandte Wachstumsprozess wurde in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Zunächst wird die Untersuchung der Kristallstruktur, der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der hergestellten Mikrostrukturen dargestellt. Anschließend wird der temperaturabhängige Verlauf der Emission einzelner CuI-Mikrodrähte im Fall niedriger Anregungsdichte beschrieben. Dabei werden die beobachteten Emissionslinien mit Literaturdaten verglichen und Rückschlüsse auf deren Ursprung gezogen. Zeitabhängige PL-Untersuchungen werden genutzt, um die Zerfallszeiten der Emissionslinien miteinander zu vergleichen und so ggfs. LO-Phononwiederholer nachzuweisen. Die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Emissionslinien wurde im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K untersucht. Es werden in diesem Kapitel die Ergebnisse aus Hochanregungsexperimenten an einzelnen CuI-Mikrodrähten vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, Laseremission in CuI-basierten Mikrostrukturen nachzuweisen. In temperaturabhängigen Untersuchungen wurde die kritische Temperatur gefunden, bis zu der der Laserprozess stabil ist. In Verbindung mit den Morphologie-Untersuchungen und der Kenntnis über den Brechungsindexverlauf im bandkantennahen Spektralbereich wird diskutiert, welcher Modentyp in den vorliegenden CuI-Mikrodrähten dominant ist. Zuletzt wird die Dynamik des Laserprozesses diskutiert und mit Hochanregungsexperimenten an CuI-Dünnschichten aus der Literatur verglichen. Eine Übersicht der untersuchten Mikrodrähte ist in Tab. 6.1 gegeben.

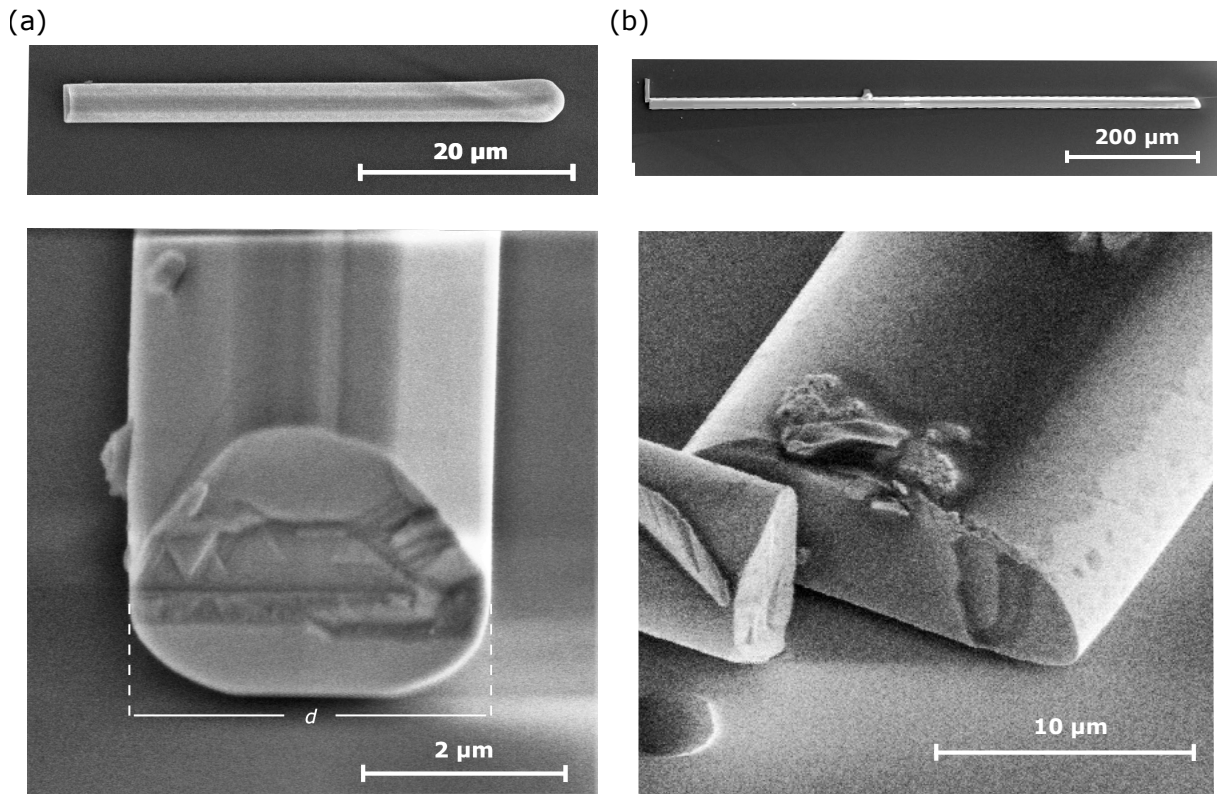


Abb. 6.1: Die REM-Aufnahmen zeigen exemplarische CuI-Mikrodrähte mit (a) einer Länge von  $l = 49 \mu\text{m}$  und einem Durchmesser von  $d \approx 4,2 \mu\text{m}$  (MW 1) und (b) einer Länge von  $l = 865 \mu\text{m}$  und Querschnittsdimensionen von  $17,9 \mu\text{m} \times 3,8 \mu\text{m}$  (MW 2). Die unteren hochauflösenden REM-Aufnahmen wurden unter einem Winkel von  $45^\circ$  aufgenommen und zeigen die unterschiedlichen Querschnittsgeometrien.

Der Großteil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurde in Zusammenarbeit mit E. Krüger erzielt und wurde bereits vom Autor veröffentlicht [178].

## 6.1 Realstruktur

Um einen Überblick über die Morphologie der CuI-Mikrodrähte zu erhalten, wurden REM-Untersuchungen an ihnen durchgeführt. Dabei wurden zwei bevorzugte Wachstumsmodi gefunden, wobei kleinere Mikrodrähte einen dreieckigen Querschnitt mit abgerundeten Kanten haben und größere Mikrodrähte eher die Form eines Gürtels haben. Die Abb. 6.1(a) und (b) zeigen REM-Aufnahmen von zwei beispielhaften CuI-Mikrodrähten. Der kleinere dreieckige Mikrodraht MW 1 in Abb. 6.1(a) ist  $49 \mu\text{m}$  lang und hat einen Durchmesser von ca.  $4,2 \mu\text{m}$ . Der gürtelförmige Mikrodraht MW 2 in Abb. 6.1(b) weist eine Länge von  $865 \mu\text{m}$  und Querschnittsdimensionen von ca.  $17,9 \mu\text{m} \times 3,8 \mu\text{m}$  auf. Die Untersuchung weiterer Mikrodrähte zeigte, dass solche mit einer Querschnittsausdehnung von  $\lesssim 5 \mu\text{m}$  vorwiegend mit dreieckigem Querschnitt und größere Drähte hauptsächlich gürtelförmig kristallisieren. Der Vergleich der Mikrodrahtgeometrien mit den in

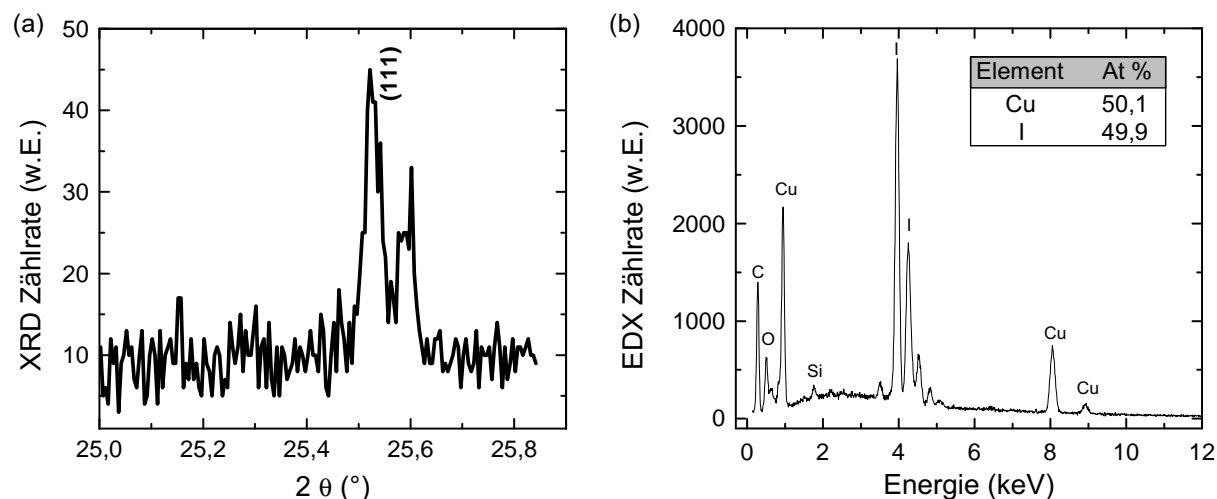


Abb. 6.2: (a) 2 $\theta$ -Scan an einem einzelnen gürtelförmigen Mikrodraht im Winkelbereich um den erwarteten (111)-Reflex der Zinkblende-Phase von CuI. (b) Das EDX Spektrum des in Abb. 6.1(b) dargestellten gürtelförmigen Mikrodrahts MW 2 zeigt ein stöchiometrisches Verhältnis von Cu/I  $\approx$  1/1.

Abb. 4.3(a) dargestellten Einkristallformen weist bereits darauf hin, dass die Kristallstruktur vom Typ Zinkblende ( $\gamma$ -CuI) ist. Nakada *et al.* [152] haben gezeigt, dass die Ebene parallel zur Papierebene in Abb. 4.3(a) die {111}-Ebene ist. Die Ecken liegen stets entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung, sodass die Spaltungsfläche die {110}-Ebene ist.

Ein eindeutiger Beweis, dass die Mikrodrähte in der Zinkblendstruktur kristallisieren, wurde mittels Röntgenbeugungsexperimenten erbracht. Abbildung 6.2(a) zeigt das Röntgendiffraktogramm eines gürtelförmigen Mikrodrahts, der mit der breiten Seite nach unten auf ein Si-Substrat abgelegt wurde. Der Reflex der (111)-Netzebenen von  $\gamma$ -CuI wird bei einem Winkel von 25,5° erwartet [44]. In diesem Winkelbereich wurde ein ausgeprägtes XRD-Signal beobachtet. Die beobachtete Doppelstruktur bei 25,52° und 25,59° kann auf die Energieauflösung des verwendeten Monochromators zurückgeführt werden. Hier wird sowohl die  $K_{\alpha 1}$ - als auch die  $K_{\alpha 2}$ -Linie transmittiert. Die geringe Signalstärke ist darauf zurückzuführen, dass nur der Reflex eines einzelnen Mikrodrahts detektiert wird.

In weiteren Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde neben der Kristallstruktur auch die

Mikrodraht #	Form	Querschnittdimension ( $\mu\text{m}$ )
MW 1	$\triangle$	4,2
MW 2	Gürtel	17,9 x 3,8
MW 3	$\triangle$	4,9 - 12,8

Tab. 6.1: Bezeichnung der untersuchten CuI-Mikrodrähte. Der Mikrodraht MW 3 hat einen variablen Durchmesser.

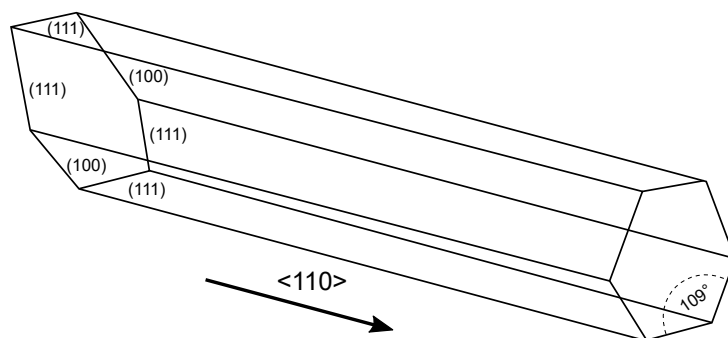


Abb. 6.3: Rekonstruktion des Kristallhabitus eines einzelnen CuI-Mikrodrahts anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen. Die Rekonstruktion wurde mithilfe des Programms SHELXS-97 [155] durchgeführt. Gekennzeichnet sind die Gitterebenen, der Winkel von  $109^\circ$  zwischen den (111)-Ebenen im kubischen Gitter und die Wachstumsrichtung entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

Wachstumsrichtung und die Ausbildung von Zwillingen ermittelt. Dazu wurden von S. Blaurock Röntgenbeugungsexperimente an einzelnen CuI-Mikrodrähten mittels eines herkömmlichen Einkristalldiffraktometers durchgeführt. Die Analyse der Röntgenreflexe verschiedener Mikrodrähte zeigt, dass diese in Form von Zwillingen der Zinkblendestruktur kristallisieren. Ähnliches wurde beim dendritischen Wachstum von Zinkblende-Typ Germanium (Ge) [179] beobachtet. In Abb. 6.3 ist der rekonstruierte Kristallhabitus mit den wichtigen Gitterebenen dargestellt. Es zeigt sich, dass dieser eine hexagonale Geometrie aufweist. Die Wachstumsrichtung wurde als die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung identifiziert. Die Zwillingsbildung erfolgt im Fall der untersuchten CuI-Mikrodrähte in der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung des kubischen Gitters. Dabei werden die Untergitter um exakt  $180^\circ$  gegeneinander verdreht. Diese Resultate wurden an mehreren Mikrodrähten mit verschiedenen Durchmessern bestätigt. Das Auftreten der verschiedenen Morphologien weist auf eine unterschiedliche Wachstumskinetik der verschiedenen Flächen hin. Die Ursache für diesen Effekt konnte nicht abschließend geklärt werden. Weiterhin bleibt ungeklärt, wie es unter diesen Bedingungen zur Ausbildung einer dreieckigen Querschnittsfläche bei den Mikrodrähten mit kleinen Durchmessern kommt. Dies sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Die chemische Zusammensetzung von mehreren Mikrodrähten mit verschiedenen Querschnittsdimensionen wurde mithilfe der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Abbildung 6.2(b) zeigt das EDX-Spektrum des in Abb. 6.1(b) dargestellten gürtelförmigen Mikrodrahts MW 2. Die Analyse liefert ein Elementverhältnis von  $\text{Cu/I} \approx 1/1$  im Mikrodraht. Die beobachteten Signale von Sauerstoff (O) und Silizium (Si) wurden dem Substrat zugeordnet. Die Untersuchung weiterer Mikrodrähte ergab stets eine ausgeglichene Elementverteilung von Kupfer und Iod.

## 6.2 Photolumineszenz

Im folgenden Abschnitt wird die Photolumineszenz (PL) von einzelnen CuI-Mikrodrähten im Temperaturbereich von 2 K bis Raumtemperatur beschrieben. Die Untersuchungen erfolgten mit geringen Anregungsintensitäten, um zu gewährleisten, dass keine optisch nicht-linearen Effekte auftreten.

Bei Raumtemperatur ist die PL von CuI, ähnlich wie im Fall von ZnO, geprägt durch zwei dominante Emissionsbanden. Abbildung 6.4(a) stellt beispielhaft die Emission des gürtelförmigen Mikrodrahts MW 2 dar. Die bandkanten nahe Emission (NBE) erstreckt sich im Fall von CuI über einen Energiebereich von 2,75 eV bis 3,2 eV. Die Defektlumineszenz (DLE) wird im Energiebereich von 1,5 eV bis 2,25 eV beobachtet. Diese Emission ist bei Raumtemperatur mit dem bloßen Auge deutlich wahrnehmbar. In temperaturabhängigen PL-Untersuchungen zeigt sich, dass die Defektlumineszenz mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt und spektral breiter wird. Abbildung 6.4(b) zeigt den Verlauf der DLE im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K. Unterhalb von 150 K war die DLE aufgrund der geringen Intensität nicht mehr messbar. Bei der Temperatur 150 K befindet sich das Maximum der DLE bei 1,65 eV. Die Bande weist bei dieser Temperatur eine spektrale Breite von ca. 200 meV auf. Mit steigender Temperatur verbreitert sich die DLE-Bande kontinuierlich zu höheren Energien hin. Bei Raumtemperatur befindet sich das Maximum der DLE bei ca. 1,75 eV, wobei die spektrale Breite auf einen Wert von ca. 450 meV angestiegen ist. Durch diese starke spektrale Verbreiterung ist die DLE ab ca. 200 K mit dem bloßen Auge sichtbar.

### 6.2.1 Bandkanten nahe Emission bei 2 K

Die PL bei niedriger Anregungsdichte und der Proben temperatur 2 K wurde an sechs Mikrodrähten in Zusammenarbeit mit G. Benndorf und R. Deichsel (beide Universität Leipzig, Abteilung Halbleiterphysik) untersucht. Dabei wurden sowohl gürtelförmige, als auch dreieckige Mikrodrähte untersucht. Alle Mikrodrähte wiesen ähnliche Emissionseigenschaften auf, wobei die Emission der dreieckigen Mikrodrähte aufgrund des geringeren Volumens weniger intensiv als die der gürtelförmigen ist. Abbildung 6.5(a) zeigt das PL-Spektrum des gürtelförmigen Mikrodrahts MW 2 bei der Anregungsdichte  $P_{\text{ex}} = 0,3 \text{ nJ/cm}^2$  ( $1,7 \text{ kW/cm}^2$ ). Als Anregungsquelle wurde der Ti:Sa-Laser bei einer Anregungswellenlänge von 364 nm genutzt. Im Spektrum ist eine Vielzahl von Emissionslinien zu erkennen. Diese sind mit Großbuchstaben gekennzeichnet und in Tab. 6.2 aufgelistet. Die ausgeprägten Emissionslinien bei 3,0662 eV und 3,0596 eV können dem longitudinalen freien Exziton ( $\text{FX}_L$ ) und dem transversalen freien Exziton ( $\text{FX}_T$ ) zugeordnet werden [62, 65, 75]. Der energetische Abstand von 6,6 meV stimmt gut mit dem in der Literatur berichteten Wert für die LT-Aufspaltung in CuI überein [75, 180].

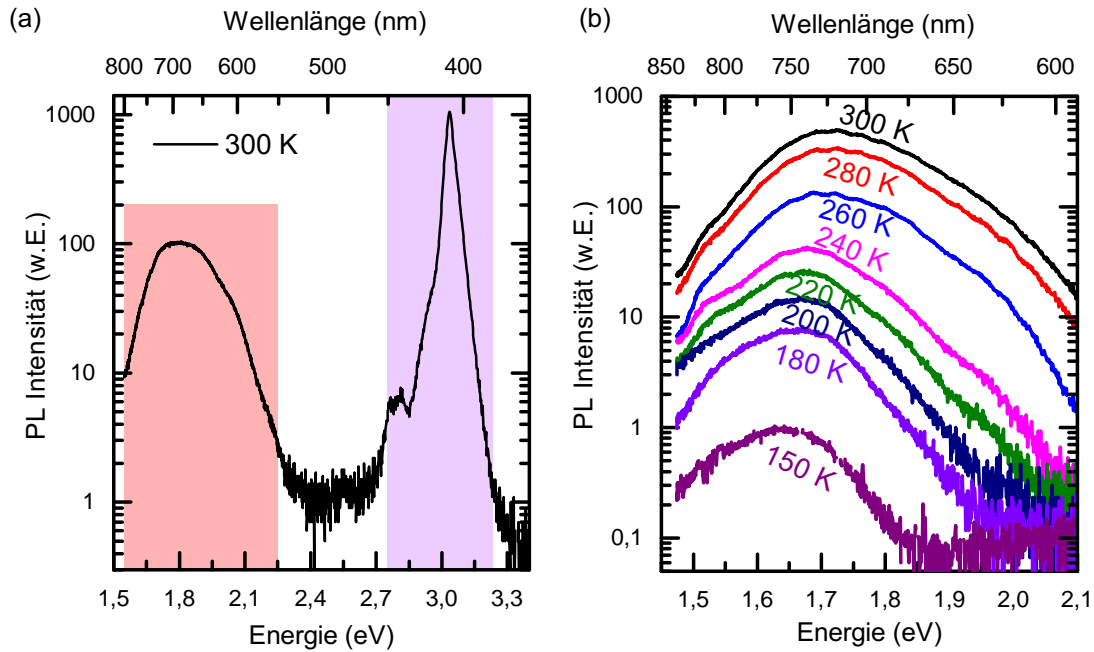


Abb. 6.4: (a) Das  $\mu$ -PL-Spektrum des CuI-Mikrodrahts MW 2 bei Raumtemperatur zeigt die beiden für CuI typischen Emissionsbanden: NBE (violett) im Bereich von 2,75 eV bis 3,2 eV und DLE (rot) im nahen Infrarotbereich. (b) Temperaturabhängiger Verlauf der DLE. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der DLE signifikant zu und es kommt zu einer spektralen Verbreiterung bis in den sichtbaren Spektralbereich.

Zu niedrigen Energien hin sind im Spektrum mehrere intensive Linien zu erkennen, die im Folgenden mit den Großbuchstaben A-J gekennzeichnet sind. Für viele beobachteten Linien werden die Energien mit Literaturdaten verglichen, um Aussagen über deren Ursprung zu treffen. Ein direkter Vergleich mit Dünnfilm-Proben ist oft schwierig, da die Emissionseigenschaften stark von Wachstumsbedingungen, Verspannung und vorhandenen Defekten abhängen [181, 182].

Die Schulter mit den drei Übergängen (A, B und C), deren Ursprung ungeklärt ist, geht in ein intensives Emissionsband mit den zwei Linien D (3,0423 eV) und E (3,0393 eV) ber. Eine intensive Emission im Bereich der Linien D und E wurde von Vereshchagin *et al.* [183] beobachtet und Exzitonen zugeordnet, die an flache neutrale Akzeptoren gebunden sind. Der Ursprung der Emissionslinien F und G bei den Energien 3,0322 eV und 3,0297 eV ist noch ungeklärt. In diesem Energiebereich wird im Fall höherer Anregungsdichten die durch Exziton-Exziton-Streuung verursachte P-Bande erwartet [47]. Hier ist die Anregungsdichte jedoch so gering, dass Streueffekte zwischen Exzitonen unwahrscheinlich sind. In Abschnitt 6.3 werden nichtlineare Effekte anhand der Emission eines Mikrodrahts unter Hochanregung untersucht. Es zeigt sich, dass hier die P-Banden-Emission eine zentrale Rolle spielt. Vershoben um die Energie eines longitudinal-optischen (LO) Phonons ( $E_{LO} = 18,0$  meV [58]) treten bei den Energien 3,0242 eV und 3,0213 eV die LO-Phononwiederholer der Linien D und E auf. Bei den Energien 3,0137 eV und 2,9954 eV



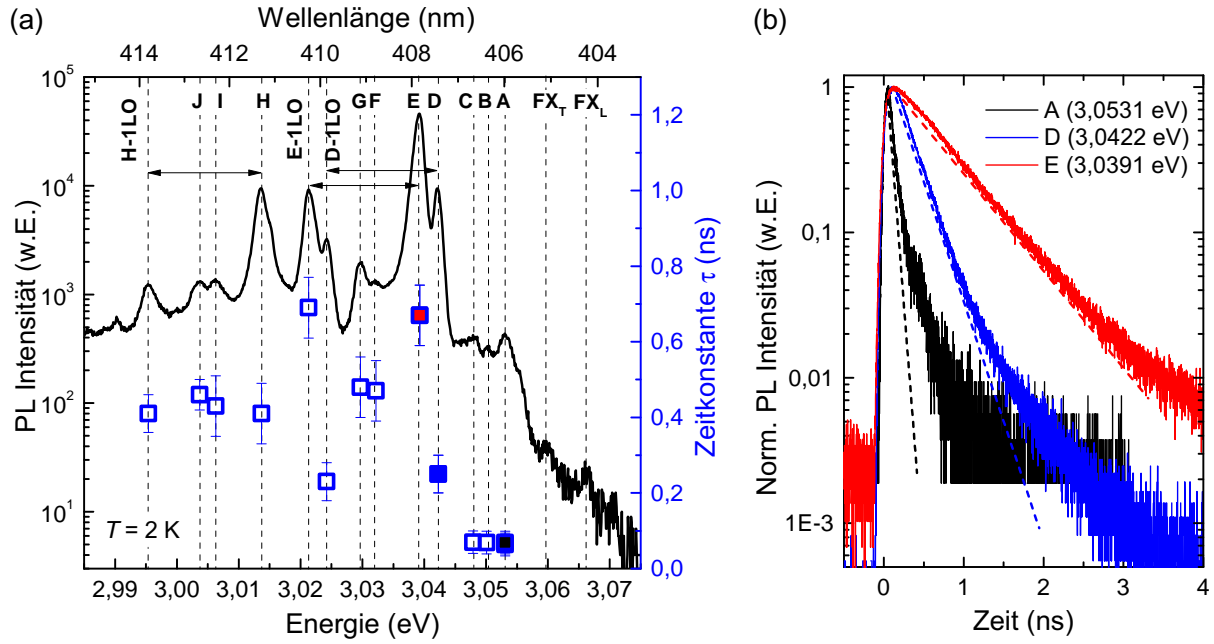


Abb. 6.5: (a) Das PL-Spektrum des gürtelförmigen CuI-Mikrodrahts MW 2 zeigt eine Reihe von Emissionslinien, die mit gestrichelten Linien und Buchstaben gekennzeichnet sind und in Tab. 6.2 aufgelistet sind. Die Anregung erfolgte mit einem Ti:Sa-Laser ( $\lambda_{\text{ex}} = 364 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0,3 \text{ nJ/cm}^2$ ) bei der Temperatur  $T = 2 \text{ K}$ . Zeitaufgelöste PL-Messungen bei den jeweiligen Energien (blaue Punkte) ermöglichen die Bestimmung der zugehörigen Zeitkonstanten. Die schwarzen Pfeile stellen den energetischen Abstand zwischen einer Emissionslinie und dessen LO-Phononwiederholern ( $E_{\text{LO}} = 18,0 \text{ meV}$ ) dar. (b) Die normierten Transienten der drei Emissionslinien A, D und E (siehe farbige Quadrate in (a)) wurden monoexponentiell angepasst (gestrichelte Linien). Die Transienten sind von der Gerätefunktion überlagert.

wird die intensive Linie H und deren LO-Phononwiederholer H-1LO beobachtet. Sauder *et al.* [184] erklären das Auftreten dieser Linie mit der Emission von Exzitonen, die an neutrale Akzeptoren gebunden sind, wobei die Akzeptorniveaus von oberflächennahen Kupfervakanzen verursacht werden. Der Ursprung der Linien I ( $3,0063 \text{ eV}$ ) und J ( $3,0037 \text{ eV}$ ) ist unklar. Die energetische Position weist darauf hin, dass die Linien I und J die 2-LO-Phononwiederholer der intensiven Linien D und E sind.

Im Folgenden werden die Transienten der einzelnen Übergänge diskutiert. Daraus werden Rückschlüsse darauf gezogen, welche Emissionslinien von gebundenen Exzitonen verursacht werden und welche Übergänge sich durch die Beteiligung von LO-Phononen wiederholen. Dazu wurden die einzelnen Emissionslinien mithilfe des Aufbaus zum zeitkorrelierten Einzelphotonzählen untersucht. Diese Messungen wurden zusammen mit R. Deichsel und G. Benndorf durchgeführt. Die Zeitkonstanten wurden durch Anpassung eines monoexponentiellen Zerfalls an die jeweiligen Transienten modelliert. Abbildung 6.5(b) zeigt die Transienten der Linien A, D und E mit den Zeitkonstanten  $\tau_A = (64 \pm 30) \text{ ps}$ ,  $\tau_D = (250 \pm 50) \text{ ps}$  bzw.  $\tau_E = (670 \pm 80) \text{ ps}$ . Zu beachten ist hierbei, dass

die Transiente A von der Gerätefunktion überlagert ist (schwarze Linie). Die Intensität der Linie D (blaue Linie) fällt bei Zeiten nach 1,5 ns langsamer ab als zuvor. Es wurde bei mikrokristallinen CuI-Blättchen, bei denen die Linie E nicht auftaucht, festgestellt, dass dieser langsame Abfall nicht vorhanden ist. Daher kann geschlussfolgert werden, dass er artifiziell von einem höherenergetischen Beitrag der Linie E stammt. In Abb. 6.5(a) sind die Zerfallszeiten der jeweiligen Übergänge aufgetragen und in Tab. 6.2 aufgelistet. Die zuvor zugeordneten LO-Phononwiederholer der Linien D, E und H weisen im Rahmen der Zeitauflösung des Messaufbaus ( $\approx 30$  ps) die gleiche Dynamik wie die zugehörigen Null-Phonon-Linien auf. Im Gegensatz dazu weisen die Emissionslinien I und J deutlich geringere Zerfallszeiten als die Übergänge D und E auf. Dieser Befund weist darauf hin, dass diese beiden Übergänge in keiner physikalischen Beziehung zu den anderen Linien stehen. Es ist jedoch möglich, dass die beobachtete Dynamik bei den Energien der Linien I und J durch die der benachbarten intensiven Übergänge H und H-1LO überlagert wird, sodass man eine mittlere Zerfallszeit von ca. 410 ps findet. Daher bleibt der Ursprung der Linien I und J weiterhin unklar.

### Zur Ortsabhängigkeit der Emissionsenergie

Bei der Untersuchung am PL-Messplatz wurde bei der Probertemperatur 2 K eine Änderung der Emissionsenergie verschiedener gebundener Exzitonen entlang der untersuchten Mikrodrähte beobachtet. Die Emissionsenergie der freien Exzitonen blieb hingegen nahezu konstant. Bei der Variation des Anregungsortes entlang der Wachstumsrichtung

Linie	Energie (eV)	$\tau$ (ps)
FX <sub>L</sub>	3,0662	
FX <sub>T</sub>	3,0596	$64 \pm 30$
A	3,0531	$69 \pm 30$
B	3,0501	
C	3,0479	$70 \pm 30$
D, D-1LO	3,0423, 3,0242	$240 \pm 50$
E, E-1LO	3,0393, 3,0213	$680 \pm 80$
F	3,0322	$470 \pm 80$
G	3,0297	$480 \pm 80$
H, H-1LO	3,0137, 2,9954	$410 \pm 80$
I	3,0063	$430 \pm 80$
J	3,0037	$460 \pm 40$

Tab. 6.2: Emissionslinien und Zeitkonstanten von strahlenden Übergängen eines CuI-Mikrodrahts für  $T = 2$  K.

des hier gezeigten gürtelförmigen Mikrodrahts MW 2 wurde eine maximale Verschiebung von ca. 6 meV für die Linie H festgestellt. Da am PL-Messplatz der Spotdurchmesser des Anregungslasers mit ca. 100  $\mu\text{m}$  sehr groß ist, kommt es zur Mittelung des PL-Signals über einen großen Volumenbereich. Daher wird auch die Emission struktureller Defekte wie Partikel auf der Mikrodrahtoberfläche und verspannte Bereiche bzw. segelartige Strukturen detektiert. Am  $\mu$ -PL-Messplatz (Spotdurchmesser von ca. 3  $\mu\text{m}$ ) wurde diese Energieverschiebung anhand eines Linienscans am selben Mikrodraht MW 2 bestätigt. Insbesondere wurden entlang des Mikrodrahts abgegrenzte Bereiche identifiziert, in denen die Emissionsenergie der gebundenen Exzitonen verschoben ist. Die diskutierte Energieverschiebung tritt jedoch nicht bei allen untersuchten Mikrodrähten (unter anderem nicht bei MW 1) auf. Der Ursprung dieser Energieverschiebung sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Insbesondere die Korrelation zur Mikrodrahtmorphologie, zum Defekteinbau während des Wachstums und auftretende Verspannungen sollten dabei beachtet werden.

### 6.2.2 Temperaturabhängigkeit der bandkantennahen Emission

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der bandkantennahen Emission (NBE) wurde am  $\mu$ -PL-Messplatz durchgeführt, um gewährleisten zu können, dass sich der Detektionsort und die Anregungsbedingungen im Verlauf der mehrstündigen Messungen nicht verändern. Dazu wurde der Genesis-Laser (cw,  $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ) mit einer Anregungsdichte von 81 W/cm<sup>2</sup> genutzt. In Abb. 6.6(a) ist der Verlauf der NBE im Temperaturbereich von 15 K bis 250 K dargestellt. Verglichen mit den Messungen bei  $T = 2 \text{ K}$  (siehe Abb. 6.5(a)) sind die Emissionslinien der gebundenen Exzitonen bei 15 K um wenige meV zu höheren Energien verschoben. Die Emissionsenergien der freien Exzitonen  $\text{FX}_\text{L}$  und  $\text{FX}_\text{T}$  sind jedoch unverändert. Die Ursache dieser Verschiebung ist auf den unterschiedlichen Anregungsort zurückzuführen, der bei Messungen nach dem Wechsel des Messaufbaus unabdingbar ist.

Im Temperaturbereich von 15 K bis 90 K nimmt die Intensität der spektral schmalen Emission der gebundenen Exzitonen (D...H) stetig ab, wohingegen die Emissionsbande des freien Exzitons  $\text{FX}_\text{L}$  und die benachbarte niederenergetische Schulter intensiver werden. Der Ursprung der spektral breiten Schulter ist Gegenstand aktueller Forschung. Möglicherweise wird diese durch die Emission von transversalen Exzitonen  $\text{FX}_\text{T}$  verursacht. Ab einer Temperatur von ca. 90 K aufwärts sind keine ausgeprägten Übergänge von gebundenen Exzitonen mehr erkennbar. Zusätzlich kommt es ab dieser Temperatur zu einem starken Abfall der Emissionsintensität der freien Exzitonenbande und der niederenergetischen Schulter. Die Emission des  $\text{FX}_\text{L}$  wird jedoch bis zu einer Temperatur von ca. 225 K auf der hochenergetischen Seite des Spektrums beobachtet. Es ist ungeklärt, was die breite Emissionsbande um 3,02 eV verursacht. Möglicherweise resultiert diese durch

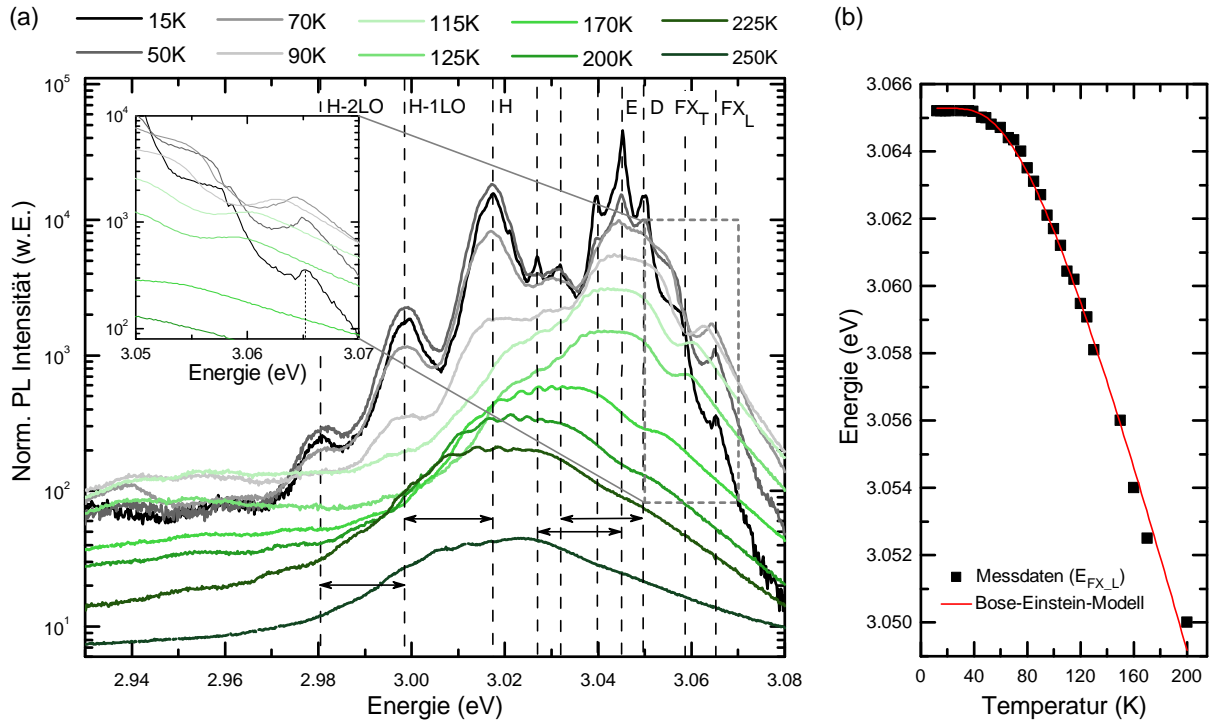


Abb. 6.6: (a)  $\mu$ -PL-Spektren des gürtelförmigen CuI-Mikrodrahts MW 2 für Temperaturen von 15 K bis 250 K. Das Inset zeigt den temperaturabhängigen Spektrenteil der freien Exzitonen. Die Pfeillänge entspricht der LO-Phonon-Energie. Als Anregungslaser wurde der Genesis-Laser ( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ) mit einer Anregungsdichte von  $81 \text{ W/cm}^2$  genutzt. (b) Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufs der Emissionsenergie der freien Exzitonen  $\text{FX}_L$ . Der Verlauf wurde mit dem Bose-Einstein-Modell nach Gl. 2.2 mit den Parametern  $E_{\text{FX}_L}(0 \text{ K}) = (3,065 \pm 0,005) \text{ eV}$ ,  $\Theta_{\text{BE}} = (245 \pm 10) \text{ K}$  und  $\alpha_{\text{BE}} = (0,040 \pm 0,002) \text{ meV/K}$  angepasst.

die Rekombination des Restanteils der transversalen Exzitonen  $\text{FX}_T$ .

Nach den in Abschnitt 3 durchgeführten Berechnungen beträgt der exzitoniche Anteil  $n_{\text{ex}}/n_{\text{ges}}$  bei Raumtemperatur ca. 10-15 %. Dieser Wert ähneln demjenigen von ZnO sehr stark. Beim Vergleich der temperaturabhängigen Verläufe der NBE von CuI und ZnO miteinander (vgl. Abb. 6.6(a) und Abb. 2.5(b)) zeigt sich ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Verbreiterung und der Intensittentwicklung. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Materialsystemen wird beim temperaturabhängigen Verlauf der Energien der einzelnen Emissionslinien festgestellt: Beim ZnO ist mit steigender Temperatur für nahezu alle Emissionslinien eine kontinuierliche Rotverschiebung zu beobachten (siehe Abb. 2.5(b)). Die Emission gebundener Exzitonen beim CuI weist dagegen im betrachteten Temperaturbereich keine signifikante Energieverschiebung auf (siehe gestrichelte vertikale Linien in Abb. 6.6(a)). Zu beachten ist dabei, dass die Identifizierung der einzelnen Linien mit steigender Temperatur durch die thermische Verbreiterung deutlich erschwert wird. Im Fall von ZnO sind diese bis oberhalb von 150 K erkennbar. Die Emissionslinien der freien Exzitonen weisen hingegen auch im CuI eine Rotverschiebung

mit steigender Temperatur auf. Diese ist in Abb. 6.6(b) für das  $\text{FX}_\text{L}$  dargestellt. Diese Energieverschiebung kann in guter Näherung mit dem Bose-Einstein-Modell (Gl. 2.2) beschrieben werden. Die Anpassung (rote Linie in Abb. 6.6(b)) liefert die Parameter  $E_{\text{FX}_\text{L}}(0 \text{ K}) = (3,065 \pm 0,005) \text{ eV}$ ,  $\Theta_{\text{BE}} = (245 \pm 10) \text{ K}$  und  $\alpha_{\text{BE}} = (0,040 \pm 0,002) \text{ meV/K}$ . Im Temperaturbereich von 15 K bis 200 K verschiebt sich die  $\text{FX}_\text{L}$ -Linie um eine Energie von ca. 15 meV. Im Vergleich zu ZnO ( $\Theta_{\text{BE}}^{\text{ZnO}} = (220 \pm 20) \text{ K}$  und  $\alpha_{\text{BE}}^{\text{ZnO}} = (0,31 \pm 0,06) \text{ meV/K}$ ) weist dieses Verhalten bei CuI auf eine deutlich schwächere Kopplung an Phononen hin.

## 6.3 Laserprozess und Modenanalyse

Im folgenden Abschnitt werden die optischen Eigenschaften einzelner CuI-Mikrodrähte unter optischer Hochanregung diskutiert. Dazu wurden dreieckige Mikrodrähte untersucht, die ein kleineres Volumen als gürtelförmige Mikrodrähte aufweisen und bei denen deshalb Absorptionseffekte in der schwach angeregten Rückseite minimiert werden. Der Effekt der „Absorptiven Modenselektion“ wurde in Abschnitt 5.4.2 für ZnO Nano- und Mikrostrukturen diskutiert. Wie dort beschrieben, ist er bedingt durch die limitierte Eindringtiefe des Anregungslaserlichts in konfokaler Anregungsgeometrie sowie durch die geringe Ladungsträgerdiffusion. Die im Folgenden vorgestellten Resultate wurden an den dreieckigen Mikrodrähten MW 1 und MW 3 (siehe Tab. 6.1) erzielt. Es wurde gefunden, dass eine Vielzahl von geometrisch ähnlichen Mikrodrähten Laseremission unter Hochanregungsbedingungen zeigen. Die optischen Eigenschaften bei hohen Anregungsdichten wurden mit dem ns-gepulsten Nd:YAG-Laser und dem fs-gepulsten Ti:Sa-Laser als Anregungsquelle untersucht, da diese beiden Systeme über eine hohe Pulsenergie verfügen.

### 6.3.1 Laseremission bei 10 K

Abbildung 6.7(a) zeigt die Entwicklung der Emission des MW 1 bei einer Kryostattemperatur von 10 K beim Übergang von geringer zu hoher Anregungsdichte. Im Fall von niedriger Anregungsdichte (schwarze Linie,  $52 \text{ kW/cm}^2$ ) wird das PL-Spektrum durch die zuvor diskutierten Emissionslinien C, D, E und F und ihre LO-Phononwiederholer dominiert. Zusätzlich tritt eine weitere intensive Emissionsbande im Energiebereich von 3,025 eV bis 3,031 eV auf, die im Fall niedriger Anregungsdichte nicht beobachtet wurde. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die oben diskutierte P-Bande, die durch die inelastische Streuung von Exzitonen entsteht, wobei ein Exziton strahlend zerfällt und den beteiligten Streupartner in einen höherenergetischen Zustand anregt [71]. Tanaka *et al.* [47] hat bereits über das Streifenlängen-Verfahren in CuI-Dünnschichten nachgewiesen, dass Exziton-Exziton-Streuung eine optische Verstärkung bis zu  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  hervorruft. Wie in Abb. 6.7(a) zu erkennen ist, kommt es bei der Erhöhung der Anregungsdichte zur

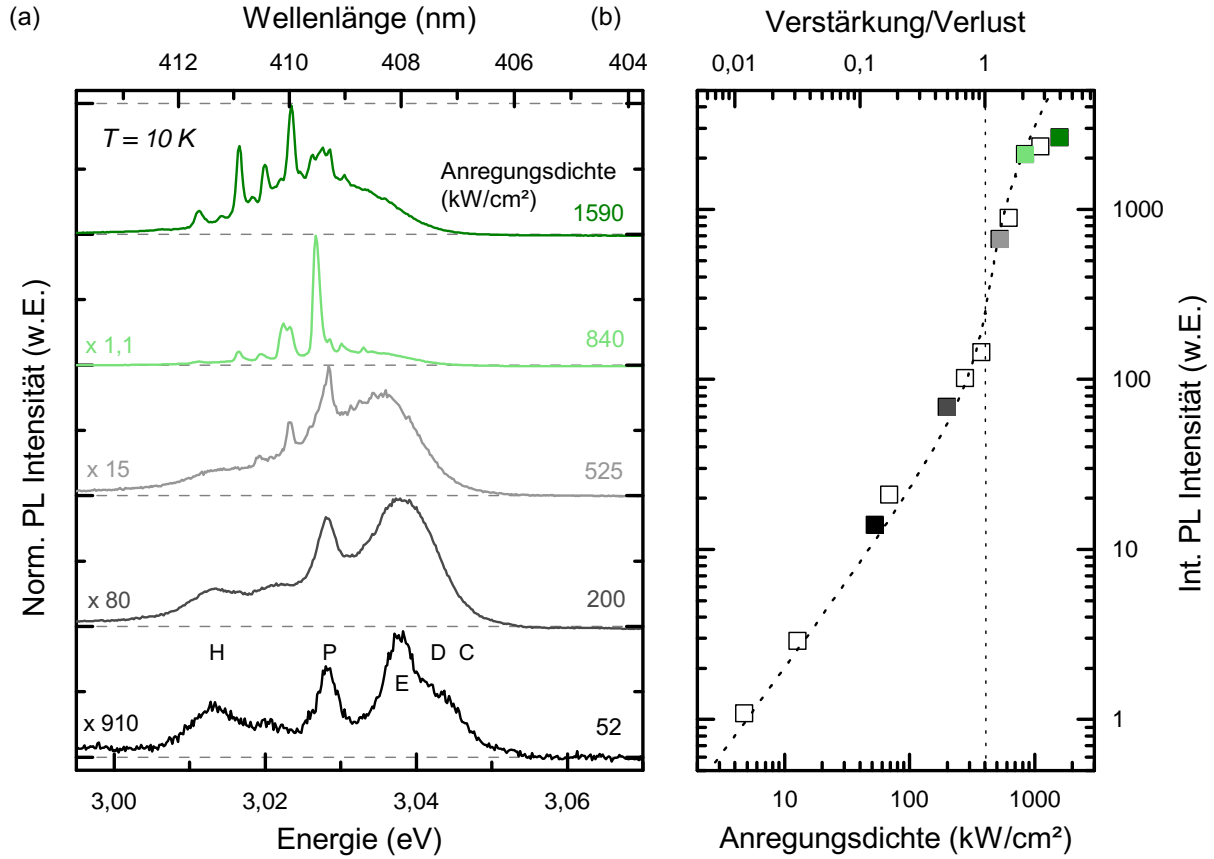


Abb. 6.7: (a) Die anregungsdichteabhängigen  $\mu$ -PL-Spektren des dreieckigen Mikrodrahts MW 1 zeigen den Übergang von spektral breiter spontaner Emission bei geringer Anregungsdichte (schwarze Linie) zu spektral schmaler Modenemission bei hoher Anregungsdichte (grüne Linien). Die Anregung erfolgte mit dem Nd:YAG-Laser ( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ) bei  $T = 10 \text{ K}$ . (b) Doppellogarithmische Darstellung der integrierten  $\mu$ -PL-Intensität einer Lasermode in Abhängigkeit von der Anregungsdichte zeigt das Schwellverhalten des Laserprozesses. Die Anpassung des in Abschnitt 2.3 vorgestellten Lasermodells (gestrichelte Linie) liefert die Schwelldichte von ca.  $400 \text{ kW/cm}^2$ . Die gefllten Datenpunkte beziehen sich auf die jeweiligen Spektren in (a).

Sättigung der Emission gebundener Exzitonen, die Intensität der P-Bande steigt jedoch stetig an. Wird eine Anregungsdichte von ca.  $525 \text{ kW/cm}^2$  überschritten (graue Linie), tauchen scharfe Moden in der spektralen Umgebung der P-Bande auf. Mit weiter steigender Anregungsdichte bis auf  $1,59 \text{ MW/cm}^2$  (dunkelgrüne Linie) werden weitere Moden auf der niederenergetischen Seite des Spektrums beobachtet. Diese Lasermoden decken den Spektralbereich von  $3,012 \text{ eV}$  bis  $3,030 \text{ eV}$  ab.

Abbildung 6.7(b) zeigt die integrierte  $\mu$ -PL-Intensität einer Lasermode als Funktion der Anregungsdichte. Die doppellogarithmische Darstellung zeigt eindeutig einen S-förmigen Verlauf. Dieser dokumentiert den Übergang von spontaner zu stimulierter Emission. Die Schwelldichte  $P_{\text{th}} = 400 \text{ kW/cm}^2$  wurde durch Anpassung der anregungsdichteabhängigen  $\mu$ -PL-Intensität an das multimodale Lasermodell nach Casperson [110] (siehe Ab-

schnitt 2.3) ermittelt. Unterhalb von  $P_{\text{th}}$  nimmt die Intensität linear mit der Anregungsdichte zu. Im Bereich um  $P_{\text{th}}$  wird der Anstieg überlinear. Das spricht für das Einsetzen von stimulierter Emission. Im Laserbereich tendiert die Intensität der untersuchten Lasermode zu sättigen, da aufgrund von Modenkonkurrenz weitere Moden auf der niederenergetischen Seite des Spektrums verstärkt werden. Dies verursacht die Abweichung vom Lasermodell in Abb. 6.7(b) für hohe Anregungsdichten.

Diese Beobachtung weist eindeutig Laseremission in dem untersuchten dreieckigen Mikrodraht bei  $T = 10 \text{ K}$  nach.

### 6.3.2 Laseremission bei höheren Temperaturen

Um zu überprüfen, bis zu welcher Temperatur der Laserprozess stabil ist, wurde die Temperatur im Bereich von 10 K bis 300 K sukzessive erhöht und bei jeder Temperatur die anregungsdichteabhängige Emission untersucht. Abbildung 6.8 zeigt die Spektren der  $\mu$ -PL-Emission des dreieckigen Mikrodrahts MW 1 im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K für jeweils zwei Anregungsdichten (gestrichelte Linien:  $P_{\text{ex}} \approx 0,1P_{\text{th}}$  und durchgezogene Linien:  $P_{\text{ex}} \gtrsim P_{\text{th}}$ ). Als Anregungslaser wurde der ns-gepulste Nd:YAG-Laser genutzt. Anhand der  $\mu$ -PL-Spektren unterhalb des Schwellwerts ist zu erkennen, dass die Dominanz der P-Banden-Emission bei einer Energie von 3,03 eV für Temperaturen oberhalb von 100 K abnimmt und dass die P-Banden-Emission ab 150 K aufwärts nicht mehr beobachtet wird. In Abschnitt 6.2.2 wurde für den Fall niedriger Anregungsdichte gezeigt, dass die Emissionsbande des freien Exzitons  $\text{FX}_L$  bis zu einer Temperatur von ca. 90 K ansteigt und für höhere Temperaturen stark an Intensität verliert. Dies hat zur Folge, dass auch die Exziton-Exziton-Streuung oberhalb einer Temperatur von 90 K ineffizient wird, sodass es zu einer Abnahme der P-Bande kommt. Diese Beobachtung weist auf einen temperaturbedingten Wechsel des bevorzugten Rekombinationskanals hin, sodass die zuvor dominante Exziton-Exziton-Streuung ineffizient gegenüber konkurrierenden Prozessen wie der Exziton-Ladungsträger- bzw. der Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung ist.

Im Fall hoher Anregungsdichte (durchgezogene Linien in Abb. 6.8) dominiert die spektral schmale Modenemission die Emissionsspektren bis zur Temperatur von ca. 200 K. Der Laserprozess bei 200 K wurde anhand einer anregungsdichteabhängigen Untersuchung (siehe Abb. 6.9) nachgewiesen. Dies war sowohl unter fs-Anregung ( $P_{\text{th}} \approx 300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) als auch ns-Anregung ( $P_{\text{th}} \approx 450 \text{ kW}/\text{cm}^2$ ) möglich. Für Temperaturen oberhalb von 200 K wurde nur noch eine spektral breite Emissionsbande beobachtet. Auch eine weitere Erhöhung der Anregungsdichte führte oberhalb von 200 K nicht zur Beobachtung von Lasermoden. Das beobachtete Verhalten mit ansteigender Temperatur ist reversibel, d.h. wenn die untersuchte Probe nach dem Aufheizen wieder abgekühlt wird, setzt der Laserprozess ab einer Temperatur von ca. 200 K abwärts wieder bei ähnlichen

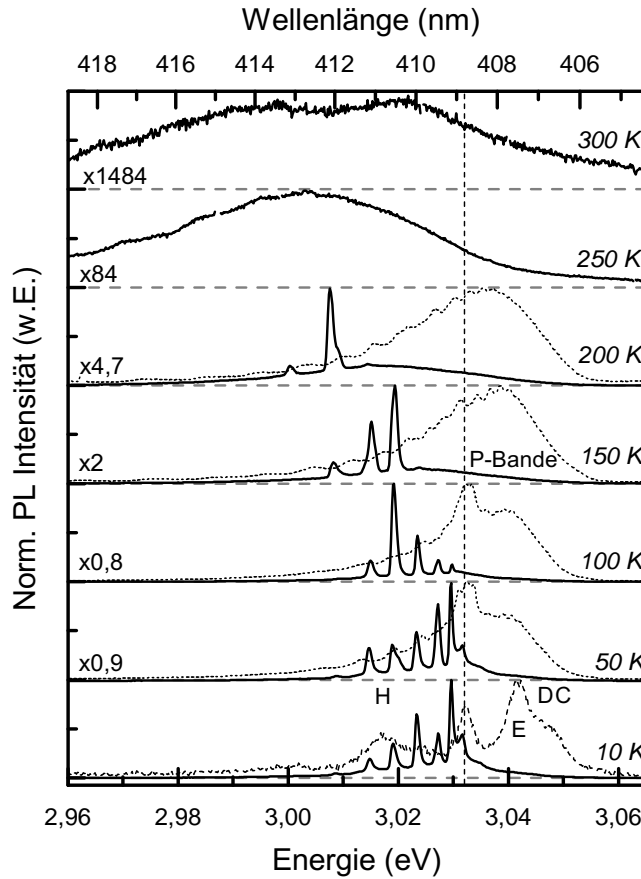


Abb. 6.8:  $\mu$ -PL-Spektren des dreieckigen Mikrodrahts MW 1 bei ns-gepulster Anregung (Nd:YAG, 355 nm) im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K. Dabei entsprechen die durchgezogenen Linien der Anregungsdichte  $P_{\text{ex}} = 460 \text{ kW/cm}^2$  und die gestrichelten Linien der Anregungsdichte  $P_{\text{ex}} \approx 0,1 P_{\text{th}}$ . Der Laserprozess ist bis zu einer Temperatur von 200 K stabil. Die gestrichelte vertikale Linie markiert die Position der P-Bande.

Schwellwerten ein.

Die Schwelldichte  $P_{\text{th}}(T)$  weist im Gegensatz zu der von ZnO-Nanodrähten (siehe Abb. 5.2) keine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur auf. Vielmehr nimmt der Schwellwert von ca.  $P_{\text{th}} = 400 \text{ kW/cm}^2$  bei 10 K auf ca.  $P_{\text{th}} = 320 \text{ kW/cm}^2$  bei 100 K ab. Oberhalb von 100 K steigt die Schwelldichte auf einen Wert von ca.  $P_{\text{th}} = 450 \text{ kW/cm}^2$  bei 200 K an. Die Abnahme des Schwellwerts für Temperaturen bis 100 K könnte durch die Zunahme der Anzahl an freien Exzitonen verursacht werden, die bereits zuvor diskutiert wurde. Durch eine höhere Exzitondichte würde die Effizienz der Exziton-Exziton-Streuung gesteigert werden. Oberhalb von 100 K nimmt die Exzitonenzahl signifikant ab, sodass auch die Effizienz der Exziton-Exziton-Streuung sinkt. Dies würde, wie im Experiment beobachtet, einen Anstieg der Schwelldichte hervorrufen. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass Exziton-Exziton-Streuung in diesem Temperaturbereich der dominierende Verstärkungsmechanismus des Laserprozesses in den hier untersuchten CuI-Mikrodrähten ist.

### Laseremission weiterer CuI-Mikrodrähte

Der Laserprozess wurde an einigen weiteren Mikrodrähten beobachtet. Dabei wurde festgestellt, dass nur solche Mikrodrähte Lasermoden unter Hochanregung aufweisen, die einen dreieckigem Querschnitt haben. Grtelfrmige Mikrodrähte, wie der in Abb 6.1(b)



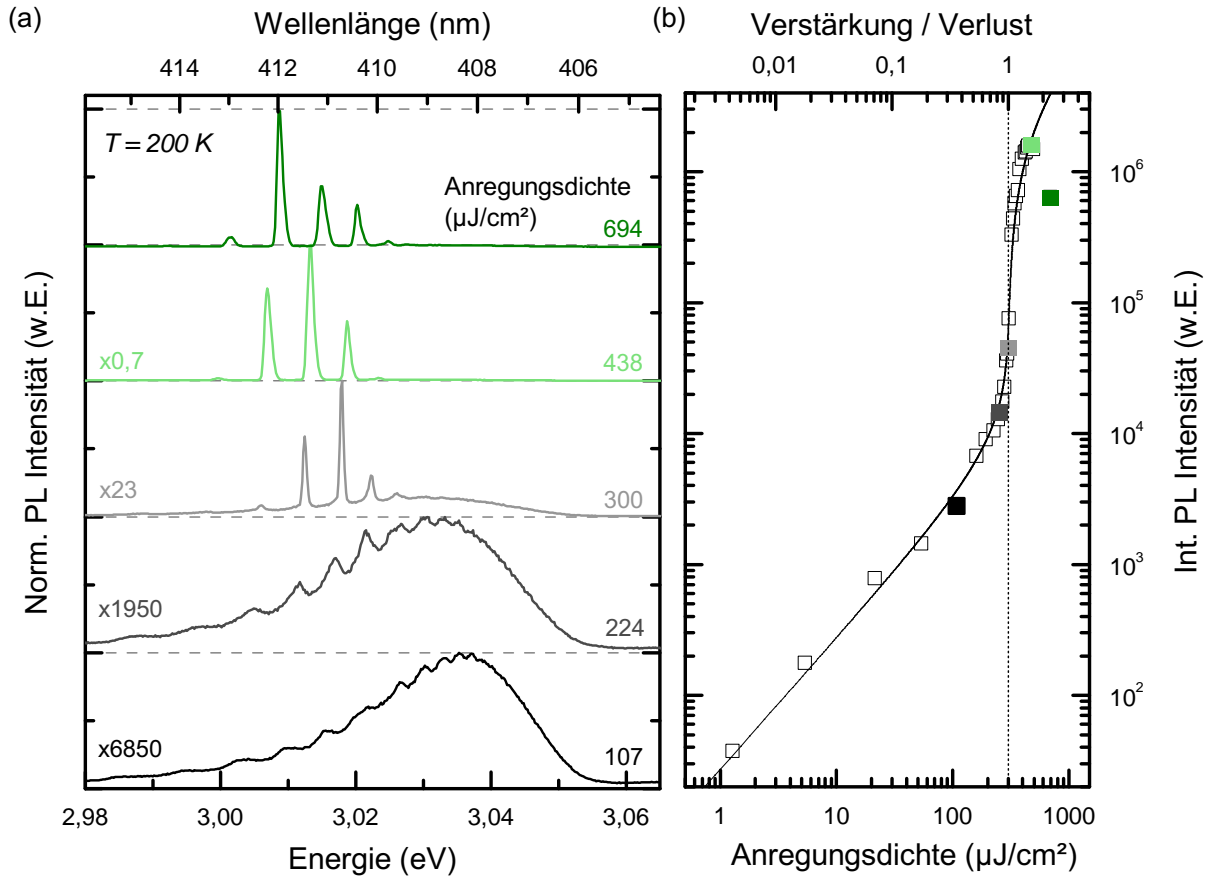


Abb. 6.9: (a) Die anregungsdichteabhängigen  $\mu$ -PL-Spektren des dreieckigen Mikrodrahts MW 1 zeigen den Übergang von spektral breiter spontaner Emission bei geringer Anregungsdichte (schwarze Linie) zu spektral schmaler Modenemission bei hoher Anregungsdichte (grüne Linien). Die Anregung erfolgte mit dem Ti:Sa-Laser ( $\lambda_{\text{ex}} = 364 \text{ nm}$ ) bei  $T = 200 \text{ K}$ . (b) Doppellogarithmische Darstellung der integrierten  $\mu$ -PL-Intensität einer Lasermode in Abhängigkeit von der Anregungsdichte zeigt das Schwellverhalten des Laserprozesses. Die Anpassung des Lasermodells nach Casperson (gestrichelte Linie) liefert eine Schwelldichte von ca.  $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Die gefüllten Datenpunkte beziehen sich auf die entsprechenden Spektren in (a). Oberhalb einer Anregungsdichte von  $650 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  nimmt die integrierte Intensität der Lasermode reversibel ab. Dies ist mit der Modenverstärkung auf der niederenergetischen Seite des Spektrums aufgrund des rotschiebenden Verstärkungsprofils zu erklären.

dargestellte MW 2, zeigen dagegen keine Lasermoden. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass es sich bei den Lasermoden um Dreiecksmoden handelt.

### 6.3.3 Modenanalyse

Bisher wurde festgestellt, dass der untersuchte Mikrodraht unter optischer Hochanregung bis zur Temperatur von  $200 \text{ K}$  Laseremission zeigt. Im Folgenden werden anhand der beobachteten Moden und der Kavitätsgeometrie Rückschlüsse auf die Art der resonanten

Moden gezogen.

Abbildung 6.10(a) zeigt die schematische Darstellung des Querschnitts des untersuchten dreieckigen Mikrodrahts MW 1. Bei dieser Geometrie sind zwei Modentypen vorstellbar: (i) Mit hohen Verlusten könnten Fabry-Pérot-Moden (FPM, grün) zwischen einer geraden und einer abgerundeten Seitenfläche propagieren. (ii) Es sind zwei Varianten von trigonalen Whispering-Gallery-Moden (WGM) möglich, die je nach  $i$ -ter Ordnung  $i \times 3$ -fach an den geraden Seitenflächen totalreflektiert werden. Der geschlossene rote (blaue) Pfad in Abb. 6.10(a) entspricht der ersten (zweiten) Ordnung dieser trigonalen WGM. Diese Modenvarianten werden im Folgenden als 3-WGM bzw.  $2 \times 3$ -WGM bezeichnet. Für die Länge eines Resonatorumlaufs gilt:  $L_{3\text{-WGM}} = 3l$  bzw.  $L_{2 \times 3\text{-WGM}} = 6l$ , wobei  $l = R_{\text{tri}}$  die charakteristische Länge des dreieckigen Resonators ist (siehe Abschnitt 2.3). Die Länge  $l$  wurde mithilfe von REM-Untersuchungen anhand des Durchmessers  $d$  abgeschätzt. Anhand der geometrischen Betrachtung des dreieckigen Querschnitts mit abgerundeten Kanten wurde der Zusammenhang  $l \approx 0,75 d$  abgeleitet. Im Fall des hier untersuchten Mikrodrahts beträgt die Länge  $l \approx 3,16 \mu\text{m}$ .

Um über die Gl. 2.4, 2.12 und 2.13 (mit  $L_{\text{FPM}} \approx 1,5l$ ) die theoretischen Modenenergien für die jeweiligen Resonatorlängen zu berechnen, ist die Kenntnis des Brechungsindex-Spektrums im bandkantennahen Energiebereich erforderlich. Dazu wurden von E. Krüger [143] temperaturabhängige Ellipsometriemessungen an CuI-Dünnfilmen durchgeführt. Die dazu verwendeten Dünnfilme wurden von C. Yang in einem Sputter-Prozess hergestellt [177]. Abbildung 6.10(b) zeigt das Spektrum des Brechungsindex  $n$  im bandkantennahen Bereich für eine Temperatur von 200 K. Das Modenspektrum (siehe Abb. 6.10(c)) wurde bei einer Anregungsdichte knapp unterhalb des Schwellwerts ( $P_{\text{ex}} = 224 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) analysiert. Die Modenenergien sind durch die vertikalen, gestrichelten schwarzen Linien markiert und decken den Energiebereich von 2,96 eV bis 3,02 eV ab. Mit ansteigender Energie verringert sich der Modenabstand von 13,6 meV auf 4,3 meV. Der Energiebereich, in dem Moden beobachtet wurden, ist in Abb. 6.10(b) grau unterlegt. Der Brechungsindex steigt in diesem Energiebereich von 2,472 bei 2,96 eV auf 2,550 bei 3,02 eV an.

Die aus Abb. 6.10(c) gewonnenen Modenenergien sind in Abb. 6.10(d) als schwarze Quadrate dargestellt. Mit der aus REM-Untersuchungen gewonnenen Länge  $l = 3,16 \mu\text{m}$  und dem energieabhängigen Brechungsindex wurden die Modenenergien für die möglichen Modentypen FPM, 3-WGM und  $2 \times 3$ -WGM nach den Gl. 2.4, 2.12 und 2.13 berechnet. Die Ergebnisse sind als farbige Datenpunkte in Abb. 6.10(d) dargestellt. Wie eindeutig zu erkennen ist, liefern die Modelle für FPM (grün) und 3-WGM (rot) zu große Modenabstände, sodass diese Modenarten im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden können. Es zeigt sich, dass die berechneten Modenenergien von trigonalen WGM zweiter Ordnung ( $2 \times 3$ -WGM) gut mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmen. Die Abweichungen bei Energien oberhalb von 3,01 eV weisen darauf hin, dass der

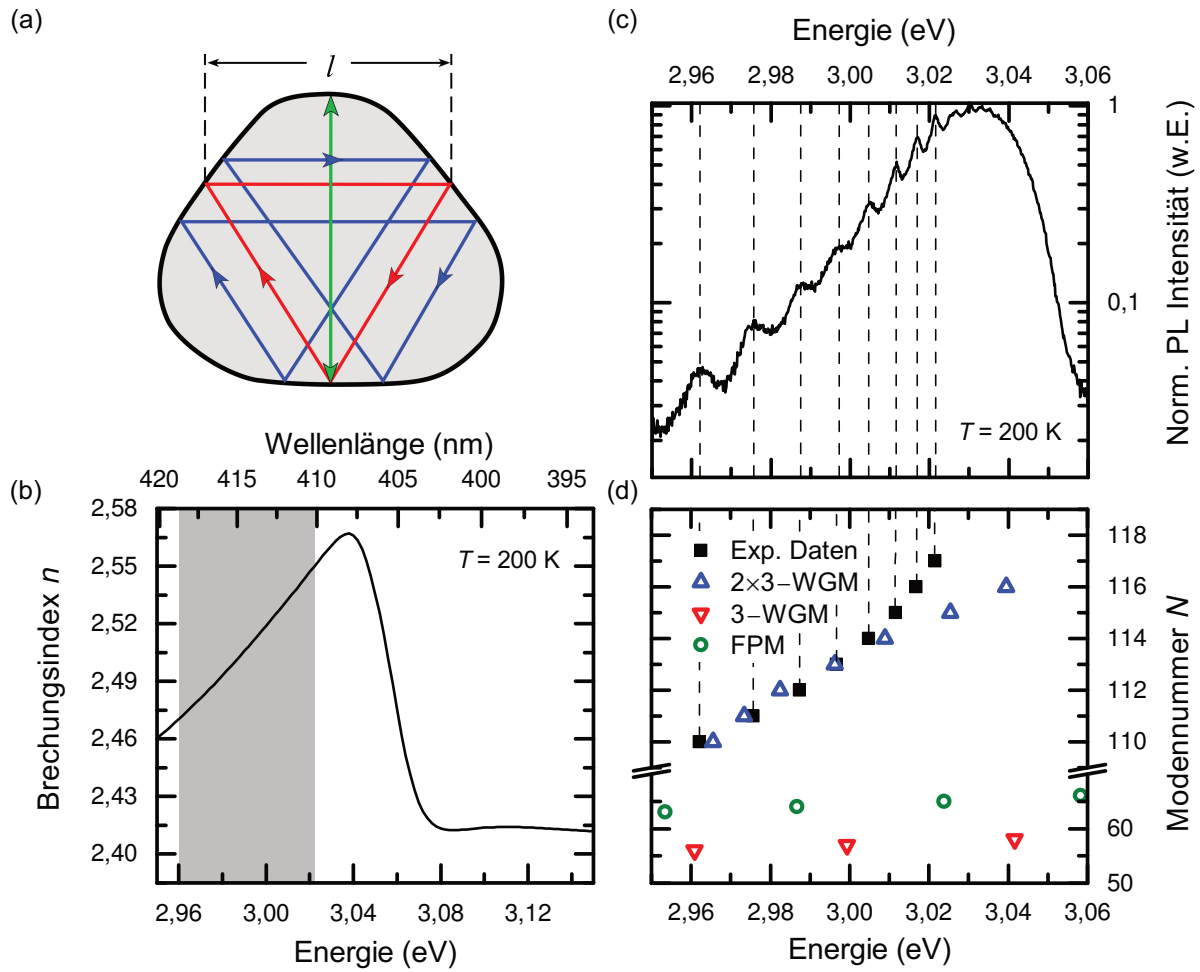


Abb. 6.10: (a) Schematische Darstellung des Querschnitts des untersuchten dreieckigen Mikrodrahts MW1. Die farbigen Pfade deuten mögliche resonante Modenverläufe in der Mikrokavität an (grün: FPM, rot: 3-WGM, blau:  $2 \times 3$ -WGM). Die Länge  $l \approx 0,75 d = 3,16 \mu\text{m}$  wurde mithilfe von REM-Untersuchungen mit einer Genauigkeit von ca. 50 nm abgeschätzt. (b) Brechungsindexspektrum eines 90 nm dicken CuI-Dünnsfilms im bandkantennahen Energiebereich gemessen mittels spektroskopischer Ellipsometrie. Der Energiebereich in dem Moden beobachtet wurden, ist grau unterlegt. (c)  $\mu$ -PL-Spektrum des dreieckigen Mikrodrahts MW1 bei einer Anregungsdichte von  $P_{\text{ex}} = 224 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  und  $T = 200 \text{ K}$ . Die Modenenergien sind durch die gestrichelten schwarzen Linien markiert. (d) Experimentell ermittelte Modenpositionen (schwarze Quadrate) für 200 K im Vergleich zu den nach Gl. 2.4, 2.12 und 2.13 berechneten Modenpositionen der FPM (grüne Kreise), 3-WGM (rote Dreiecke) und  $2 \times 3$ -WGM (blaue Dreiecke). Dazu wurde die Länge  $l = 3,16 \mu\text{m}$  und der in (b) dargestellte Brechungsindexverlauf genutzt.

Brechungsindex des CuI-Mikrodrahts im Energiebereich der Exziton-Resonanz von dem des untersuchten Dünnsfilms abweicht.

Wie in den Abb. 6.8 und 6.9(a) zu erkennen ist, ist der Modenabstand unabhängig von der Temperatur und der Anregungsdichte. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der untersuchte Mikrodraht im gesamten Temperatur- und Anregungsdichtebereich als

Resonator für Dreiecksmoden zweiter Ordnung ( $2 \times 3$ -WGM) dient. Fabry-Pérot-Moden scheinen beim Auftreffen auf die abgerundete Kante so große Verluste zu erfahren, dass sie in PL-Experimenten nicht beobachtet werden können.

### Modenanalyse in Abhängigkeit vom Mikrodrahtdurchmesser

Um den direkten Einfluss des Mikrodrahtdurchmessers auf die Modenstruktur zu untersuchen, wurde ein entlang der Wachstumsrichtung schmaler werdender dreieckiger Mikrodraht MW 3 oberhalb der Laserschwelle untersucht. Die REM-Aufnahme dieses Mikrodrahts ist in Abb. 6.11(a) dargestellt. Dieser ändert über eine Länge von ca.  $650 \mu\text{m}$  seinen Durchmesser von  $4,9 \mu\text{m}$  auf  $12,8 \mu\text{m}$ . Abbildung 6.11(b) zeigt den Verlauf des Durchmessers entlang der Wachstumsrichtung des Mikrodrahts. Dieser Mikrodraht weist ca.  $650 \mu\text{m}$  entfernt von der Spitze eine segelartige Struktur auf. Die Ortsabhängigkeit der Modenemission wurde nur bis zu dieser Position untersucht. Es wurden entlang des gesamten Mikrodrahts Lasermode beobachtet. Abbildung 6.11(c) zeigt die Emissionsspektren an verschiedenen Positionen entlang des Mikrodrahts. Die Auswertung der beobachteten Modenenergien zeigt, dass der mittlere Modenabstand wie erwartet mit größer werdendem Durchmesser geringer wird. Abbildung 6.11(d) zeigt den Verlauf des mittleren Modenabstandes in Abhängigkeit des Mikrodrahtdurchmessers. Dieser nimmt von ca.  $2,7 \text{ meV}$  beim Durchmesser von  $4,9 \mu\text{m}$  auf ca.  $1,7 \text{ meV}$  beim Durchmesser von  $12,8 \mu\text{m}$  ab. Der experimentell ermittelte Verlauf des Modenabstandes in Abhängigkeit des Mikrodrahtdurchmessers wird im Folgenden mit dem für  $2 \times 3$ -WGM erwarteten Modenabstand verglichen. Mittels Gl. 2.13 wurde der Abstand zwischen  $2 \times 3$ -WGM berechnet

$$\Delta E_{2 \times 3\text{-WGM}} = \frac{hc}{6R_{\text{tri}}} \left( \frac{1}{n} - \frac{N}{n^2} \frac{dn}{dN} \right), \quad (6.1)$$

wobei  $R_{\text{tri}}$  der Radius des idealen dreieckigen Resonators (siehe Abschnitt 2.3),  $N$  die Modenzahl und  $dn/dN$  die mittlere Brechungsindexänderung ist. Bei der Energie von ca.  $3,025 \text{ eV}$  wurden anhand der zuvor diskutierten Brechungsindex- und Modenspektren (siehe Abb. 6.10(b) und (c)) der Brechungsindex von  $n = 2,54$  und die Brechungsindexänderung von  $dn/dN = 0,016$  bestimmt. Die Anpassung liefert eine Modenzahl im Bereich um  $N = 131$ . Mit diesen Parametern wurde mittels Gl. 6.1 für verschiedene Mikrodrahtdurchmesser der Modenabstand von Dreiecksmoden zweiter Ordnung berechnet. Dessen Verlauf ist in Abb. 6.11(d) als gestrichelte Kurve dargestellt. Anhand der Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentell ermittelten Verlauf des Modenabstandes kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei den resonanten Moden um  $2 \times 3$ -WGM handelt. Die Abweichung bei Durchmessern unterhalb von  $6,5 \mu\text{m}$  konnte nicht abschließend geklärt werden. Die REM-Untersuchung des Mikrodrahts MW 3 zeigen jedoch auffällige Unebenheiten und Verzerrungen an der dünnen Spitze. Folglich könnte

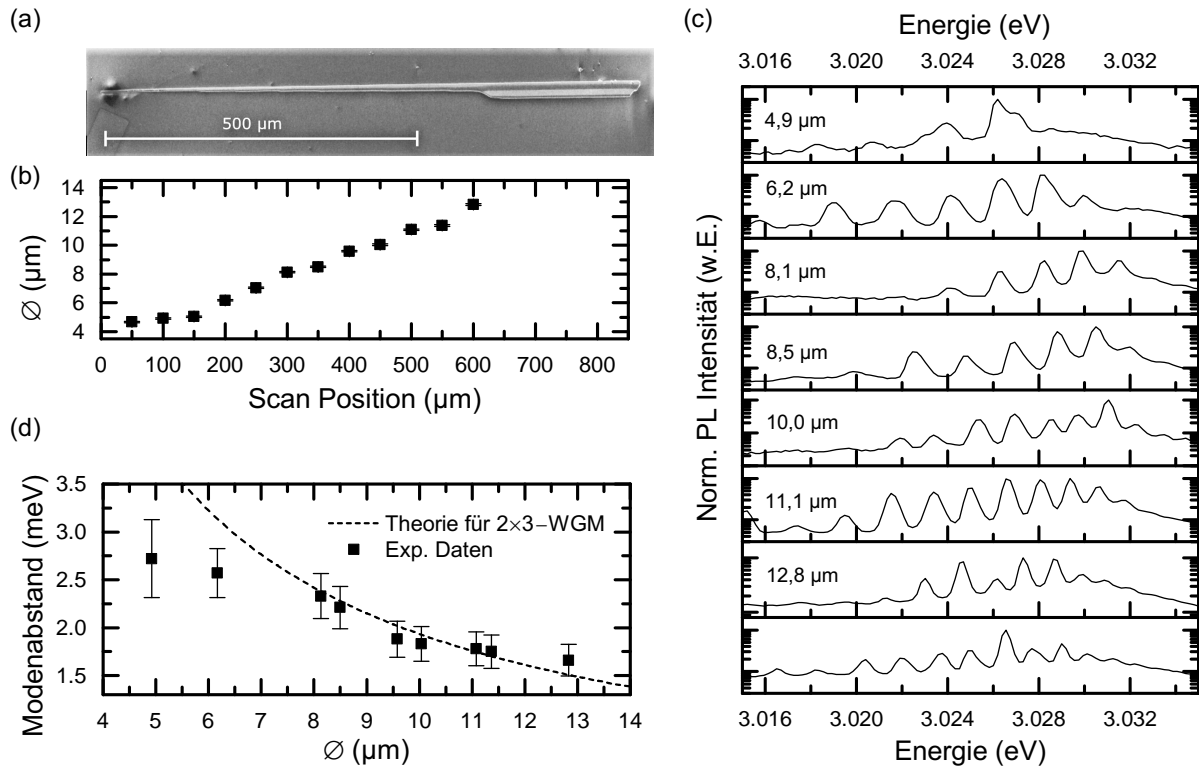


Abb. 6.11: (a) REM-Aufnahme des sich verjüngenden dreieckigen Mikrodrahts MW 3. (b) Verlauf des Mikrodrahtdurchmessers entlang der Scan Position, ermittelt aus hochauflösenden REM-Aufnahmen. Der Durchmesser variiert zwischen 4,9  $\mu\text{m}$  an der linken Spitze und 12,8  $\mu\text{m}$  an der Stelle, an der die Segelstruktur beginnt. (c) Ortsabhängige  $\mu$ -PL-Spektren des in (a) dargestellten Mikrodrahts bei einer Temperatur von 100 K oberhalb des Laserschwellwerts in logarithmischer Darstellung. (d) Darstellung des mittleren Modenabstandes in Abhängigkeit des Mikrodrahtdurchmessers. Der energetische Abstand der Lasermode verringert sich mit steigendem Durchmesser. Zum Vergleich ist der Verlauf des mittels Gl. 6.1 berechneten Modenabstands für  $2 \times 3$ -WGM für den Brechungsindex  $n = 2,54$ , die Modenzahl  $N = 131$  und eine Brechungsindexänderung  $dn/dN = 0.016$  dargestellt (gestrichelte Linie). Dieser stimmt gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Bei kleinen Durchmessern wird eine systematische Abweichung beobachtet.

die Resonatorlänge durch verzerrte Flächen ansteigen und deshalb einen geringeren Modenabstand und steigende Verluste verursachen. Die größeren Verluste erklären auch die verbreiterten Emissionslinien.

### 6.3.4 Dynamik des Laserprozesses

Ähnlich wie beim ZnO, laufen die Abklingprozesse im CuI nach der optischen Hochanregung auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden ab. Abbildung 6.12(a) zeigt das zeitaufgelöste PL-Spektrum des dreieckigen Mikrodrahts MW 1 im Laserbereich unter einer Anregungsdichte von  $2,5P_{\text{th}}$  bei 10 K. Die gestrichelte weiße Linie markiert den Zeit-

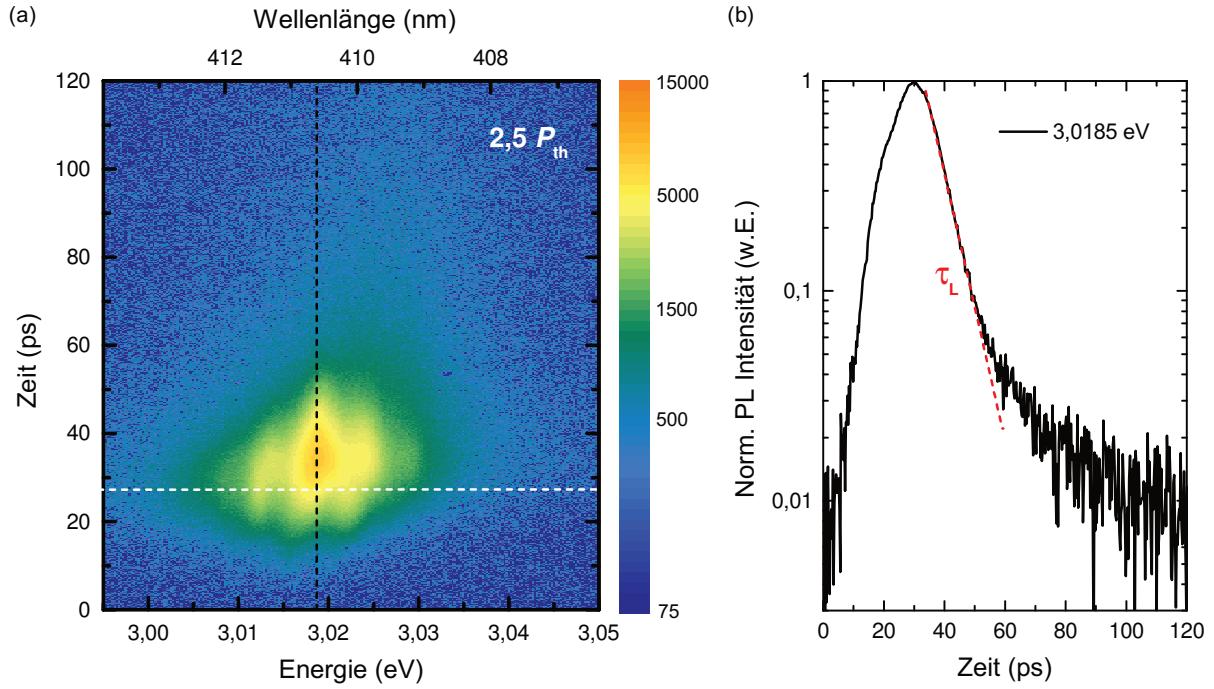


Abb. 6.12: (a) Das zeitaufgelöste  $\mu$ -PL-Spektrum des dreieckigen Mikrodrahts MW 1 bei der Anregungsdichte  $P_{ex} = 2,5P_{th}$ , mit  $P_{th} = 350 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  ( $1,7 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ) zeigt den zeitlichen Verlauf dreier Moden. Die Anregung erfolgte mit dem Ti:Sa-laser ( $\lambda_{ex} = 364 \text{ nm}$ ,  $f_{rep} = 76 \text{ MHz}$ ,  $t_{puls} = 150 \text{ fs}$  bei  $T = 10 \text{ K}$ ). Zu beachten ist die logarithmische Farbskala. Die gestrichelte weiße Linie markiert den Zeitpunkt des Auftreffens des Anregungspulses. (b) Die monoexponentielle Anpassung der normierten Transiente der intensivsten Lasermode (schwarze Linie in (a)) liefert die Zerfallszeit  $\tau_L = (6,7 \pm 2,0) \text{ ps}$ .

punkt, bei dem der Anregungslaser auf die Probe trifft. Es wurde der Ti:Sa-Laser bei einer Anregungswellenlänge von  $364 \text{ nm}$  genutzt. Man erkennt drei Lasermoden, wobei die Mode bei der Energie  $3,0185 \text{ eV}$  dominant ist (gestrichelte schwarze Linie). Die Transiente der intensivsten Lasermode ist in Abb. 6.12(b) dargestellt. Man erkennt, dass die PL-Intensität innerhalb weniger zehn Pikosekunden bis auf das Rauschniveau abgeklungen ist. Dieser Zerfall wurde in den ersten Pikosekunden mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst (gestrichelte rote Linie). Es wurde die Zerfallszeit  $\tau_L = (6,7 \pm 2,0) \text{ ps}$  im Laserbereich ermittelt. Diese ändert sich nicht signifikant, wenn die Anregungsdichte im Bereich von  $P_{th}$  bis  $2,5P_{th}$  variiert wird, sondern schwankt im Bereich  $(5,0 - 8,5) \text{ ps}$ . Diese zufälligen Schwankungen können verschiedene Ursachen haben. Durch Modenkonkurrenz können andere Moden gefüttert bzw. abgeschöpft werden. Diese Prozesse verursachen eine zeitliche Instabilität und eine hohe Sensitivität bezüglich der Anregungsbedingungen. So können kleinste Veränderungen der Anregungsbedingungen wie eine leicht veränderte Spotgröße oder eine minimale Ortsänderung die Existenzbedingungen der Moden verändern.

### 6.3.5 Diskussion des Verstärkungsmechanismus

Die kurze Zerfallszeit  $\tau_L$  kennzeichnet die Rekombinationsdynamik von hochangeregten Ladungsträgern bzw. Exzitonen nach einem starken Anregungspuls. Ichida *et al.* [185] untersuchten die optische Verstärkung in CuI-Dünnschichten und ermittelten eine ähnliche Zerfallszeit von 8 ps. Ähnlich wie Tanaka *et al.* [47] wurde dieser schnelle Rekombinationsprozess den vermehrt auftretenden Streuprozessen zwischen Exzitonen, d.h. der P-Bande, zugeordnet. Die dort beobachtete Emissionsenergie und die leichte Rotverschiebung mit steigender Anregungsdichte stimmen mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit überein. Die hier gefundene Temperaturabhängigkeit des Laserschwelldichte weist ebenfalls auf einen exzitonischen Charakter des Verstärkungsmechanismus hin.

Trotzdem sind diese Ergebnisse kein eindeutiger Beweis, dass Exziton-Exziton-Streuung der Verstärkungsmechanismus bei dem vorliegenden Laserprozess ist. Die Ausbildung eines Elektron-Loch-Plasmas (EHP) ist ein Mechanismus, der die beobachteten Ergebnisse ebenfalls erklären würde. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, stellt das EHP eine ausreichend hohe Verstärkung bereit, um die Resonatorverluste zu kompensieren. Dies würde die Emission im Energiebereich von 2,95 eV bis 3,05 eV (siehe Abb. 3.3) erklären, eine Rotverschiebung mit steigender Anregungsdichte aufgrund der Bandlückenrenormierung hervorrufen und sehr schnelle Zerfallsprozesse im Bereich von wenigen Pikosekunden im Laserbereich erklären. Die diskutierte Temperaturabhängigkeit der Schwelldichte kann mittels der alleinigen Betrachtung des EHP jedoch nicht schlüssig beschrieben werden. Für den Fall, dass der Laserprozess im gesamten Temperaturbereich vom EHP verursacht wird, erwartet man eine monoexponentielle Abhängigkeit von  $P_{th}(T)$ .

Weiterhin liefern die in Abschnitt 3 vorgestellten Berechnungen für die Mottsdichte von ZnO und CuI bei Raumtemperatur ähnliche Werte:  $n_{Mott}^{ZnO} = 5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_{Mott}^{CuI} = 7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Im Vergleich zu ZnO (EHP) wurden für CuI unter ns-Anregung jedoch deutlich höhere Schwellwerte ermittelt:  $P_{th}^{ZnO}(10 \text{ K}) \approx 5 \text{ kW/cm}^2$  und  $P_{th}^{ZnO}(200 \text{ K}) \approx 80 \text{ kW/cm}^2$  bzw.  $P_{th}^{CuI}(10 \text{ K}) \approx 400 \text{ kW/cm}^2$  und  $P_{th}^{CuI}(200 \text{ K}) \approx 450 \text{ kW/cm}^2$ . Diese Beobachtung könnte zwei Ursachen haben: Zum einen könnte der zugrundeliegende Verstärkungsmechanismus in beiden Materialien unterschiedlich sein und bei CuI erheblich geringere Verstärkungswerte liefern. Zum anderen könnten die Reflexionsverluste in den CuI-Mikrodrahtkavitäten aufgrund von Nichtidealitäten (abgerundeten Kanten und verzerrte Flächen) deutlich höher sein als bei den ZnO-basierten Kavitäten.

Um diese Fragestellung abschließend zu klären, sind weitere Untersuchungen nötig. Die Untersuchung von Nano- bzw. Mikrokavitäten der beiden Materialien mit identischer Resonatorgeometrie wäre dabei von entscheidender Bedeutung. Damit könnten die Schwellwerte unabhängig von den Reflexionsverlusten verglichen werden. Weiterhin könnte das sog. Streifenlängen-Verfahren Informationen zu Verstärkungswerten und damit weitere wichtige Hinweise zur Identifikation des Verstärkungsmechanismus liefern.

## 6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde demonstriert, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten CuI-Mikrodrähte Laseremission unter optischer Anregung zeigen. Dies stellt den ersten Nachweis von Laseremission in CuI-basierten Systemen dar.

In Zusammenarbeit mit S. Blaurock (Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. H. Krautscheid) wurden erfolgreich CuI-Mikrodrähten synthetisiert. Die Morphologie, Kristallstruktur und Stöchiometrie der hergestellten Mikrodrähte wurde bestimmt. Mithilfe von Röntgenbeugungsexperimenten wurde gezeigt, dass die Mikrodrähte selbstorganisiert in der Zinkblende-Phase  $\gamma$ -CuI kristallisieren. Die Wachstumsrichtung wurde als  $\langle 110 \rangle$ -Richtung identifiziert. Weiterhin wurde festgestellt, dass es beim Wachstum zur Ausbildung von Zwillingen entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung kommt. Es zeigte sich, dass die Mikrodrähte in einer von zwei Wachstumsformen gebildet werden. Die Mikrodrähte mit Querschnittsdimensionen von kleiner als etwa  $5 \mu\text{m}$  weisen größtenteils einen dreieckigen Querschnitt mit abgerundeten Kanten auf und größere Mikrodrähte kristallisieren oft mit einem gürtelförmigen Querschnitt. Die Ursache für die unterschiedliche Wachstumskinetik und die resultierenden Querschnittsgeometrien konnte nicht geklärt werden. Dies sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. EDX Untersuchungen an mehreren Mikrodrähten weisen auf eine ausgeglichene Stöchiometrie  $\text{Cu/I} \approx 1/1$  hin. Die optischen Eigenschaften einzelner Mikrodrähte wurden mittels Photolumineszenz (PL) untersucht. Bei einer Proben temperatur von 2 K wurde eine Reihe von Emissionslinien beobachtet, die nach ihrer Übergangsenergie in Tab. 6.2 aufgelistet und anhand von Literaturwerten Exzitonenzuständen und deren LO-Phononwiederholern zugeordnet wurden. Zeitaufgelöste PL-Messungen lieferten die jeweilige Zerfallsdynamik, sodass gegenüber reinen Spektren eine verbesserte Zuordnung von freien, gebunden Exzitonen und deren LO-Phononwiederholer erfolgte.

Im Fall niedriger Anregungsdichte wurde die Temperaturabhängigkeit der Spektren und der Energieverschiebung der identifizierten Emissionsbanden untersucht. Die Abnahme der Intensität der Emission gebundener Exzitonen ist im Temperaturbereich von 10 K bis 90 K mit einem Intensitätsanstieg der freien Exziton Linie  $\text{FX}_\text{L}$  korreliert. Oberhalb von 90 K kommt es zu einer starken Abnahme der Intensität der bandkantennahen Emission. Die  $\text{FX}_\text{L}$ -Emission wurde bis ca. 225 K als Schulter auf der hochenergetischen Seite des spektral breiten Spektrums beobachtet. Die Anpassung der Energieverschiebung des freien Exzitons  $\text{FX}_\text{L}$  liefert die Bose-Einstein-Parameter  $E_{\text{FX}_\text{L}}(0 \text{ K}) = (3,065 \pm 0,005) \text{ eV}$ ,  $\Theta_{\text{BE}} = (245 \pm 10) \text{ K}$  und  $\alpha_{\text{BE}} = (0,040 \pm 0,002) \text{ meV/K}$ .

Die temperaturabhängigen Untersuchungen im Falle optischer Hochanregung haben gezeigt, dass der beobachtete Laserprozess bis zu einer Temperatur von 200 K stabil ist. Der Laserprozess wurde für die Anregung mit dem ns-gepulsten Nd:YAG- und dem fs-gepulsten Ti:Sa-Laser bestätigt. Dabei wurden Schwellwerte



im Bereich  $(320 - 450) \text{ kW/cm}^2$  für die ns-Anregung und  $(210 - 300) \mu\text{J/cm}^2$  bzw.  $(1,04 - 1,46) \text{ GW/cm}^2$  für den Fall der fs-Anregung gefunden. Der Laserprozess wurde bei einer Vielzahl von Mikrodrähten mit dreieckigem Querschnitt nachgewiesen. Die Laseremission wurde in demjenigen Energiebereich beobachtet, in dem die P-Bande, verursacht durch Exziton-Exziton-Streuung, erwartet wird. Die Schwelldichte  $P_{\text{th}}(T)$  weist im Vergleich zu ZnO keine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur auf, sondern ein Minimum im Temperaturbereich um 100 K herum. Dieses Verhalten wurde mit der temperaturabhängigen Besetzungszahl freier Exzitonen erklärt und weist stark auf die Beteiligung von Exzitonen am Laserprozess hin. Die Dynamik einzelner Lasermodes wurde für verschiedene Anregungsdichten untersucht. Es wurde eine Zerfallszeit im Laserregime  $\tau_{\text{L}} = (5,0 - 8,5) \text{ ps}$  ermittelt.

Mithilfe von Ellipsometriemessungen an CuI-Dünnschichten wurde der Brechungsindex im bandkantennahen Bereich bestimmt zu  $n = (2,472 \dots 2,550)$ . Damit wurden die theoretischen Modenenergien der Modentypen FPM, 3-WGM und 2×3-WGM nach den Gl. 2.4, 2.12 und 2.13 berechnet. Der Vergleich der berechneten Modenenergien mit den experimentell ermittelten Werten zeigt eindeutig, dass Dreiecksmodes zweiter Ordnung der dominierende Modentyp in den vorliegenden Mikrodrähten ist. Anhand des dreieckigen Mikrodrahts MW 3 mit variablem Durchmesser wurde gezeigt, dass der Modenabstand mit zunehmendem Durchmesser stetig abnimmt. Die Übereinstimmung des 2×3-WGM-Modells mit den ermittelten durchmesserabhängigen Modenabständen bestätigt diesen Modentyp in den untersuchten dreieckigen Mikrodrähten.



# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von ZnO- und CuI- Nano- und Mikrostrukturen in Form von tetrapod-förmigen Nanopartikeln, Nanodrähten und Mikrodrähten mit unterschiedlicher Querschnittsgeometrie untersucht. Diese Strukturen wurden in CVD-Prozessen synthetisiert.

Analog zu Haug und Koch [139] und Versteegh *et al.* [140] wurde ein Vielteilchenmodell implementiert, mit dem der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n} = n + ik$  im bandkantennahen Spektralbereich in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte berechnet wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Modell für niedrige Temperaturen erweitert. Dazu wurden Modelle aus der Literatur für die temperaturabhängigen Parameter verwendet. Die freien Modellparameter wurden durch Vergleich mit den Daten aus spektroskopischen Ellipsometrieuntersuchungen an einem ZnO-Einkristall und einem CuI-Dünnsfilm angepasst. Damit wurden Vorhersagen getroffen, welche Ladungsträgerdichten notwendig sind, um Verstärkung in beiden Materialsystemen zu erzeugen und in welchem Energiebereich die Verstärkung von Moden zu erwarten ist. Die Mott-dichte, d.h. die Ladungsträgerdichte, bei der das chemische Potential positive Werte annimmt, wurde auf diese Weise zu  $n_{\text{Mott}}^{\text{ZnO}} = 5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $n_{\text{Mott}}^{\text{CuI}} = 7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt.

Es wurde gezeigt, dass alle hier untersuchten ZnO-basierten Nano- und Mikrostrukturen bei Raumtemperatur Laseremission zeigen. Die Laserschwelldichte  $P_{\text{th}}$  wurden zu ca.  $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bestimmt und variierte trotz unterschiedlicher Resonatorgeometrie nicht wesentlich zwischen den verschiedenen Strukturtypen. Anhand eines einzelnen Nanodrahts wurde die Temperaturabhängigkeit des Laserprozesses diskutiert. Der Laserschwellwert nimmt exponentiell mit der Temperatur von ca.  $8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bei 10 K auf  $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bei Raumtemperatur zu. Es zeigte sich, dass die beiden Zerfallszeiten  $\tau_1 = (3,8 - 7,2) \text{ ps}$  und  $\tau_2 = (75 - 150) \text{ ps}$  im Laserregime temperaturunabhängig sind. Aus dem mono-exponentiellem Anstieg der Laserschwelldichte und der Temperaturunabhängigkeit der Zerfallskonstanten wurde geschlossen, dass sich der Verstärkungsmechanismus im gesamten Temperaturbereich auf ein Elektron-Loch-Plasma zurückführen lässt.

Es wurde gezeigt, dass die Anschaltzeit  $t_{\text{on}}$  der Nanodrahtemission stark von der Anregungsdichte abhängt und von ca. 30 ps im Fall niedriger Anregungsdichte auf Werte von  $(1,3 - 5,0) \text{ ps}$  im Laserregime sinkt. Es wurden drei Anregungsbereiche beschrieben,

in denen unterschiedliche Streuprozesse zur Relaxation der angeregten Ladungsträger in den Grundzustand beitragen. Weit unterhalb der Schwelldichte ( $P \ll P_{\text{th}}$ ) sind die Wechselwirkungsquerschnitte der Streuprozesse so gering, dass  $t_{\text{on}}$  weder von der Temperatur noch von der Ladungsträgerdichte abhängt. Im mittleren Anregungsbereich ( $P \lesssim P_{\text{th}}$ ) weist die Temperaturabhängigkeit von  $t_{\text{on}}$  auf eine dominante LO-Phonon-Beteiligung am Relaxationsprozess hin. Für Anregungsdichten im Bereich der Laserschwelldichte ( $P \approx P_{\text{th}}$ ) weist  $t_{\text{on}}$  keine Temperaturabhängigkeit auf. Vielmehr steigt die inverse Anschaltzeit  $t_{\text{on}}^{-1}$  nahezu quadratisch mit steigender Anregungsdichte an. Dies weist auf einen Wechsel des dominanten Relaxationsprozesses von Exziton-Phonon-Streuung zu Exziton-Exziton- bzw. Ladungsträger-Ladungsträger-Streuung hin.

In zeitaufgelösten PL-Untersuchungen wurde eine Rotverschiebung der Lasermode nach der Hochanregung beobachtet und auf die zeitabhängige Brechungsindexänderung zurückgeführt. Der Absolutwert der Rotverschiebung hängt von der Temperatur ab und steigt im betrachteten Zeitintervall von 100 ps von ca. 1 meV bei 10 K auf ca. 20 meV bei Raumtemperatur. Das Modell zur Beschreibung des ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex wurde genutzt, um der modalen Rotverschiebung nach der Hochanregung unter Ausnutzung der Modenbedingung eine Brechungsindexänderung zuzuordnen. Der Brechungsindex steigt in den ersten 100 ps nach der Hochanregung um ca. 4,8 % bei 300 K und ca. 6,0 % bei 200 K.

Es wurde gezeigt, dass neuartige zeitaufgelöste Ellipsometrie-Untersuchungen an einem ZnO-Einkristall ähnliche Ergebnisse für die Brechungsindexänderung in den ersten 100 ps nach der Hochanregung liefert wie die zuvor diskutierte Methode. Der Brechungsindex  $n$  erfährt im Zeitbereich von 300 fs nach der Hochanregung seine maximale Änderung, wohingegen der Absorptionsindex  $k$  ca. 2,4 ps benötigt, um den maximalen Verstärkungswert zu erreichen. Der Effekt, dass der Absorptionsindex  $k$  in den ersten hundert Femtosekunden nach der Hochanregung ansteigt, wurde auf die Verbreiterung der Exzitonresonanz bedingt durch die abnehmende Exzitonlebensdauer zurückgeführt. Nach ca. 1 ns ist die initiale Ladungsträgerdichte so weit abgefallen, dass der komplexe Brechungsindex wieder nahezu demjenigen im Nichtanregungsfall entspricht.

Die Eigenschaften der Laseremission einzelner ZnO-Nanodrähte, Mikrodrähte und tetrapod-förmiger Nanopartikel hängen stark von deren Strukturgeometrie und den Anregungsbedingungen ab. Es wurde ein Modell entwickelt, das anhand der Strukturgeometrie verbunden mit der Lasereindringtiefe, Ladungsträgerdiffusion und der Kenntnis des ladungsträgerdichteabhängigen komplexen Brechungsindex das Auftreten der unterschiedlichen Emissionseigenschaften beschreibt. Dieses Konzept wurde hier als "Absorptive Modenselektion" eingeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmalig der Nachweis von Laseremission in CuI-basierten Mikrostrukturen. In Zusammenarbeit mit S. Blaurock (Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitsgruppe von Prof. H. Krautscheid) wurden

erstmalig kontrolliert CuI-Mikrodrähte hergestellt. Deren Struktureigenschaften und Morphologie wurden mittels REM, EDX und XRD bestimmt. Mikrodrähte mit maximalen Querschnittsdimensionen kleiner als  $5\text{ }\mu\text{m}$  weisen größtenteils einen dreieckigen Querschnitt mit abgerundeten Kanten auf, größere Mikrodrähte kristallisieren oft gurtelformig. Mithilfe von Röntgenbeugungsexperimenten wurde gezeigt, dass die Mikrodrähte selbstorganisiert in der Zinkblende-Phase kristallisieren. Die Wachstumsrichtung ist die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Es kommt beim Wachstum zur Zwillingsbildung entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung, wobei die Kristallstruktur um  $180^\circ$  gedreht ist. EDX-Untersuchungen an mehreren Mikrodrähten weisen auf eine ausgeglichene Stöchiometrie hin.

Die PL einzelner CuI-Mikrodrähte wurde von 2 K bis Raumtemperatur untersucht. Bei Raumtemperatur weist die Emission zwei charakteristische Banden auf: NBE im Energiebereich von 2,75 eV bis 3,20 eV und DLE im nahen Infraroten. Bei 2 K tritt eine Reihe von Emissionslinien auf, die anhand von Literaturdaten und ihrer Zerfallszeiten Exzitonenzustanden und deren LO-Phononwiederholern zugeordnet wurden.

Im Fall niedriger Anregungsdichte nimmt die Intensität der Emission gebundener Exzitonen im Temperaturbereich von 10 K bis 90 K bei Zunahme der Emission freier Exzitonen ab. Oberhalb von 90 K nimmt die Emission der gesamten NBE stark ab. Die  $\text{FX}_\text{L}$ -Emission wurde bis zu einer Temperatur von ca. 225 K als Schulter auf der hochenergetischen Seite der spektral breiten NBE identifiziert. Die Anpassung der Energieverschiebung des freien Exzitons an das Bose-Einstein-Modell liefert die Parameter  $E_{\text{FX}_\text{L}}(0\text{ K}) = (3,065 \pm 0,005)\text{ eV}$ ,  $\Theta_{\text{BE}} = (245 \pm 10)\text{ K}$  und  $\alpha_{\text{BE}} = (0,040 \pm 0,002)\text{ meV/K}$ . Der erstmalig beobachtete Laserprozess wurde in mehreren CuI-Mikrodrähten mit dreieckigem Querschnitt bestätigt. Der Laserprozess ist bis zu einer Temperatur von ca. 200 K stabil. Oberhalb dieser Temperatur wurde Laseremission in CuI-Mikrodrähten nicht beobachtet. Für die Anregung mit dem ns-gepulsten Nd:YAG- und dem fs-gepulsten Ti:Sa-Laser wurden Schwellwerte im Bereich von  $(320 - 450)\text{ kW/cm}^2$  und  $(210 - 300)\text{ }\mu\text{J/cm}^2$  bzw.  $(1,04 - 1,46)\text{ GW/cm}^2$  bestimmt. Die Laseremission tritt in dem Energiebereich auf, in dem die P-Bande, verursacht durch Exziton-Exziton-Streuung, erwartet wird. Die Schwelldichte  $P_{\text{th}}(T)$  weist im Vergleich zu ZnO keine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur auf. Das Minimum von  $P_{\text{th}}(T)$  liegt bei ca. 100 K. Dieses Verhalten sollte sich mit der temperaturabhängigen Besetzungszahl freier Exzitonen erklären lassen, was stark auf die Beteiligung von Exzitonen am Laserprozess hinweist. Im Laserbereich beträgt die Zerfallszeit  $\tau_{\text{L}} = (5,0 - 8,5)\text{ ps}$ .

An CuI-Dünnschichten wurde der Brechungsindex im bandkantennahen Bereich zu  $n = (2,472 \dots 2,550)$  bestimmt. Die Berechnung der Modenenergien der Modentypen FPM, 3-WGM und  $2 \times 3$ -WGM ergab bei Vergleich der berechneten Werte mit den experimentell ermittelten Modenenergien eindeutig, dass Dreiecksmoden zweiter Ordnung in den vorliegenden Mikrodrähten dominieren. In einem dreieckigen Mikrodraht mit variablem Durchmesser nimmt der Modenabstand mit zunehmendem Durchmesser stetig ab. Die

Übereinstimmung der Ergebnisse aus dem  $2 \times 3$ -WGM-Modell mit den experimentellen durchmesserabhängigen Modenabständen bestätigt diesen Modentyp in den dreieckigen Mikrodrähten.

## Ausblick

Für das tiefere Verständnis der schnellen Prozesse nach optischer Hochanregung sind weitere Untersuchungen mittels zeitaufgelöster spektroskopischer Ellipsometrie (SE) erforderlich. Mittels anregungsdichteabhängiger Untersuchungen könnte die Verstärkungsdynamik untersucht werden. Diese Resultate ließen sich dann mit den Streak-Kamera-Untersuchungen zur temperatur- und anregungsdichteabhängigen Anschaltzeit  $t_{\text{on}}$  vergleichen. Insbesondere die Auswertung der zeitaufgelösten SE-Messungen ist eine große Herausforderung [171]. Diese Technik könnte ebenso genutzt werden, um die zeitabhängige dielektrische Funktion von CuI zu untersuchen. Ein erster Versuch bei Raumtemperatur scheiterte daran, dass das optische Signal eines CuI-Dünnsfilms zu gering und außerdem instabil war. Die Erweiterung dieser Technik auf tiefe Temperaturen würde die temperaturabhängige Untersuchung der diskutierten Prozesse ermöglichen.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob der für CuI-Mikrodrähte vorgestellte Wachstumsprozess dahingehend modifiziert werden kann, dass auch andere Nano- und Mikrostrukturtypen hergestellt werden können. Über einen solchen Prozess ist in der Literatur noch nicht berichtet worden. Eine optimierte Resonatorgeometrie und eine verringerte Defektdichte könnte den Laserprozess in CuI-basierten Systemen bei Raumtemperatur ermöglichen. Außerdem wären Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen (TEM) nützlich, um die Ursache für die verschiedenen Querschnittsgeometrien (dreieckig mit abgerundeten Ecken und gürtelförmig) aufzuklären und den Defekteinbau während des Wachstumsprozesses zu untersuchen. Damit könnten die vorliegenden strukturellen Defekte und die Zwillingsbildung bestimmt und Hinweise auf die Ursachen der Ortsabhängigkeit der PL-Emission entlang der Wachstumsrichtung der Mikrodrähte gefunden werden. Der Einfluss von Verspannung auf die Emission könnte auf einfache Weise an manuell verbogenen einzelnen Mikrodrähten mittels orts aufgelöster Kathodolumineszenzmessungen analog zu Studien an ZnO-Mikrodrähten [186] untersucht werden. Die Zuordnung von gebundenen Exzitonen bei tiefen Temperaturen ließe sich durch ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld verbessern. Um die Licht-Materie-Wechselwirkung in CuI temperatur- und anregungsdichteabhängig näher zu untersuchen, sollten CuI-basierte Strukturen wie Dünnsfilme oder Mikrodrähte in Resonatoren eingebettet werden. Von besonderem Interesse wäre es, ob es im CuI zur Ausbildung eines Bose-Einstein-Kondensates kommt.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen und W. H. Brattain, *The Transistor, A Semi-Conductor Triode*, Phys. Rev., **74**, 230–231 (1948).
- [2] statista, *Halbleiterindustrie* (2016), <https://de.statista.com/statistik/studie/id/6252/dokument/halbleiterindustrie-statista-dossier/>.
- [3] E. Voges und K. Petermann, *Optische Kommunikationstechnik: Handbuch für Wissenschaft und Industrie*, Springer DE (2002), ISBN 978-3-642-63134-4.
- [4] K. Kaki, K. Katayama und T. Tsunehiro, *Semiconductor storage device including a controller for continuously writing data to and erasing data from a plurality of flash memories* (1996), US Patent 5, 530, 828.
- [5] A. Uhler, *The potential of semiconductor diodes in high-frequency communications*, Proc. IRE, **46** (6), 1099–1115 (1958).
- [6] G. F. Amelio, M. F. Tompsett und G. E. Smith, *Experimental verification of the charge coupled device concept*, Bell Labs Tech. J., **49** (4), 593–600 (1970).
- [7] S. Inoue, M. Miyawaki, J. Hoshi und T. Kohchi, *Image display device, semiconductor device and optical element* (1999), US Patent 5, 926, 238.
- [8] N. Holonyak und S. Bevacqua, *Coherent (visible) light emission from Ga (As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions*, Appl. Phys. Lett., **1** (4), 82–83 (1962).
- [9] R. Xie, P. Montanini, K. Akarvardar, N. Tripathi, B. Haran, S. Johnson, T. Hook, B. Hamieh, D. Corliss, J. Wang *et al.*, *A 7nm FinFET technology featuring EUV patterning and dual strained high mobility channels*, in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2016 IEEE International*, S. 2–7, IEEE (2016).
- [10] T. H. P. Chang, *Proximity effect in electron-beam lithography*, J. Vac. Sci. Technol., **12** (6), 1271–1275 (1975).
- [11] R. S. Wagner und W. C. Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Appl. Phys. Lett., **4** (5), 89–90 (1964).
- [12] Y. Cui und C. M. Lieber, *Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks*, science, **291** (5505), 851–853 (2001).

- [13] Y. Cui, Q. Wei, H. Park und C. M. Lieber, *Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species*, Science, **293** (5533), 1289–1292 (2001).
- [14] Z. Fan, D. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng und J. G. Lu, *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*, Appl. Phys. Lett., **85** (24), 5923–5925 (2004).
- [15] Z. L. Wang, *Nanopiezotronics*, Adv. Mater., **19** (6), 889–892 (2007).
- [16] B. Christian, J. Volk, I. E. Lukács, E. Sautieff, C. Sturm, A. Graillot, R. Dauksevicius, E. O'Reilly, O. Ambacher und V. Lebedev, *Piezo-force and vibration analysis of ZnO nanowire arrays for sensor application*, Procedia Engineer., **168**, 1192–1195 (2016).
- [17] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally und P. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*, Microelectron. Eng., **4** (6), 455–459 (2005).
- [18] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann *et al.*, *InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit*, Science, **339** (6123), 1057–1060 (2013).
- [19] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, D. Wang, C. J. Barrelet und C. M. Lieber, *Gallium nitride-based nanowire radial heterostructures for nanophotonics*, Nano Lett., **4** (10), 1975–1979 (2004).
- [20] H. M. Kim, Y. H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang und K. S. Chung, *High-brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multiquantum-well nanorod arrays*, Nano Lett., **4** (6), 1059–1062 (2004).
- [21] M. Tchernycheva, A. Messanvi, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, P. Lavenus, L. Rigutti, H. Zhang, Y. Halioua, F. H. Julien, J. Eymery *et al.*, *Integrated photonic platform based on InGaN/GaN nanowire emitters and detectors*, Nano Lett., **14** (6), 3515–3520 (2014).
- [22] J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, L. H. Haber, R. J. Saykally und P. Yang, *Single nanowire lasers*, J. Phys. Chem. B, **105** (46), 11387–11390 (2001).
- [23] S. F. Yu, C. Yuen, S. P. Lau, W. I. Park und G. C. Yi, *Random laser action in ZnO nanorod arrays embedded in ZnO epilayers*, Appl. Phys. Lett., **84** (17), 3241–3243 (2004).
- [24] C. Czekalla, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Cao, M. Lorenz und M. Grundmann, *Whispering gallery mode lasing in zinc oxide microwires*, Appl. Phys. Lett., **92** (24), 241102–241102 (2008).



- [25] T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz und M. Grundmann, *Whispering Gallery Modes in Nanosized Dielectric Resonators with Hexagonal Cross Section*, Phys. Rev. Lett., **93**, 103903 (2004).
- [26] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni und P. Yang, *Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach*, Nat. Mater., **6** (12), 951–956 (2007).
- [27] A. Pan, W. Zhou, E. S. P. Leong, R. Liu, A. H. Chin, B. Zou und C. Z. Ning, *Continuous alloy-composition spatial grading and superbroad wavelength-tunable nanowire lasers on a single chip*, Nano Lett., **9** (2), 784–788 (2009).
- [28] Z. Qiu, K. S. Wong, M. Wu, W. Lin und H. Xu, *Microcavity lasing behavior of oriented hexagonal ZnO nanowhiskers grown by hydrothermal oxidation*, Appl. Phys. Lett., **84** (15), 2739–2741 (2004).
- [29] H. Cao, J. Y. Xu, E. W. Seelig und R. P. H. Chang, *Microlaser made of disordered media*, Appl. Phys. Lett., **76** (21), 2997–2999 (2000).
- [30] D. Yu, Y. Chen, B. Li, X. Chen, M. Zhang, F. Zhao und S. Ren, *Structural and lasing characteristics of ultrathin hexagonal ZnO nanodisks grown vertically on silicon-on-insulator substrates*, Appl. Phys. Lett., **91** (9), 1116 (2007).
- [31] J. Dai, C. X. Xu, K. Zheng, C. G. Lv und Y. P. Cui, *Whispering gallery-mode lasing in ZnO microrods at room temperature*, Appl. Phys. Lett., **95** (24), 241110 (2009).
- [32] R. Chen, B. Ling, X. W. Sun und H. D. Sun, *Room Temperature Excitonic Whispering Gallery Mode Lasing from High-Quality Hexagonal ZnO Microdisks*, Adv. Mater., **23** (19), 2199–2204 (2011).
- [33] T. Michalsky, M. Wille, C. P. Dietrich, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund und M. Grundmann, *Phonon-assisted lasing in ZnO microwires at room temperature*, Appl. Phys. Lett., **105** (21), 211106 (2014).
- [34] M. A. Zimmmler, F. Capasso, S. Müller und C. Ronning, *Optically pumped nanowire lasers: invited review*, Semicond. Sci. Tech., **25** (2), 024001 (2010).
- [35] T. P. H. Sidiropoulos, R. Röder, S. Geburt, O. Hess, S. A. Maier, C. Ronning und R. F. Oulton, *Ultrafast plasmonic nanowire lasers near the surface plasmon frequency*, Nat. Phys., **10** (11), 870–876 (2014).
- [36] R. Röder, T. P. H. Sidiropoulos, C. Tessarek, S. Christiansen, R. Oulton und C. Ronning, *Ultrafast dynamics of lasing semiconductor nanowires*, Nano Lett., **15** (7), 4637–4643 (2015).
- [37] C. Czekalla, *Ortsaufgelöste Lumineszenz von Zinkoxid-Mikronadeln*, Dissertation, Universität Leipzig (2009).

- [38] X. Duan, J. Wang und C. M. Lieber, *Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires*, Appl. Phys. Lett., **76** (9), 1116–1118 (2000).
- [39] D. Saxena, S. Mokkapati, P. Parkinson, N. Jiang, Q. Gao, H. H. Tan und C. Jagadish, *Optically pumped room-temperature GaAs nanowire lasers*, Nat. Photonics, **7** (12), 963–968 (2013).
- [40] J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang und R. J. Saykally, *Single gallium nitride nanowire lasers*, Nat. Mater., **1** (2), 106–110 (2002).
- [41] C. Tessarek, R. Röder, T. Michalsky, S. Geburt, H. Franke, R. Schmidt-Grund, M. Heilmann, B. Hoffmann, C. Ronning, M. Grundmann *et al.*, *Improving the optical properties of self-catalyzed GaN microrods toward whispering gallery mode lasing*, ACS Photonics, **1** (10), 990–997 (2014).
- [42] R. Agarwal, C. Barrelet und C. M. Lieber, *Lasing in single cadmium sulfide nanowire optical cavities*, Nano Lett., **5** (5), 917–920 (2005).
- [43] R. Röder, M. Wille, S. Geburt, J. Rensberg, M. Zhang, J. G. Lu, F. Capasso, R. Buschlinger, U. Peschel und C. Ronning, *Continuous wave nanowire lasing*, Nano Lett., **13** (8), 3602–3606 (2013).
- [44] M. Grundmann, F. L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner und H. von Wenckstern, *Cuprous iodide-*ap*-type transparent semiconductor: history and novel applications*, Phys. Status Solidi A, **210** (9), 1671–1703 (2013).
- [45] F. L. Schein, H. von Wenckstern und M. Grundmann, *Transparent *p*-CuI/*n*-ZnO heterojunction diodes*, Appl. Phys. Lett., **102** (9), 092109 (2013).
- [46] C. Yang, D. Souchay, M. Kneiß, M. Bogner, H. M. Wei, M. Lorenz, O. Oeckler, G. Benstetter, Y. Q. Fu und M. Grundmann, *Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant *p*-type copper iodide thin film*, Nat. Commun., **8** (2017).
- [47] I. Tanaka und M. Nakayama, *Stimulated emission due to the inelastic scattering from the heavy-hole exciton to the light-hole exciton in CuI thin films*, J. Appl. Phys., **92** (7), 3511–3516 (2002).
- [48] M. Cardona, *Optical properties of the silver and cuprous halides*, Phys. Rev., **129** (1), 69 (1963).
- [49] K. Rudisch, *Characterization of electronic properties of CuI thin films*, Masterarbeit, Universität Leipzig (2014).
- [50] M. Kneiß, *Transporteigenschaften und optische Charakterisierung von CuI-Kristallen und -Dünnschichten*, Masterarbeit, Universität Leipzig (2016).

- [51] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho und H. Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys., **98** (4), 041301 (2005).
- [52] C. Klingshirn, *ZnO: From basics towards applications*, Phys. Status Solidi B, **244** (9), 3027–3073 (2007).
- [53] R. Blachnik, J. Chu, R. R. Galazka, J. Geurts, J. Gutowski, B. Hönerlage, D. Hofmann, J. Kossut, R. Levy, P. Michler, U. Neukirch, T. Story, D. Strauch und A. Waag, *Zinc Oxide (ZnO)*, in U. Rössler (Hg.) *Semiconductors: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Bd. III/41B von *Landolt-Börnstein*, Kap. II-VI and I-VII Compounds, S. 85–124, Springer Berlin (1999).
- [54] I. Ivanov und J. Pollmann, *Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties*, Phys. Rev. B, **24** (12), 7275 (1981).
- [55] S. Desgreniers, *High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters*, Phys. Rev. B, **58** (21), 14102 (1998).
- [56] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak *et al.*, *Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO*, Phys. Status Solidi B, **241** (2), 231–260 (2004).
- [57] D. C. Reynolds, C. W. Litton und T. C. Collins, *Some Optical Properties of Group II-VI Semiconductors (I)*, Phys. Status Solidi B, **9** (3), 645–684 (1965).
- [58] T. Goto, T. Takahashi und M. Ueta, *Exciton luminescence of CuCl, CuBr and CuI single crystals*, J. Phys. Soc. Jpn., **24** (2), 314–327 (1968).
- [59] S. Ves, D. Glötzl, M. Cardona und H. Overhof, *Pressure dependence of the optical properties and the band structure of the copper and silver halides*, Phys. Rev. B, **24** (6), 3073 (1981).
- [60] J. Wang, J. Li und S. S. Li, *Native p-type transparent conductive CuI via intrinsic defects*, J. Appl. Phys., **110** (5), 054907 (2011).
- [61] D. Kim, M. Nakayama, O. Kojima, I. Tanaka, H. Ichida, T. Nakanishi und H. Nishimura, *Thermal-strain-induced splitting of heavy-and light-hole exciton energies in CuI thin films grown by vacuum evaporation*, Phys. Rev. B, **60** (19), 13879 (1999).
- [62] S. Nikitine, *Experimental investigations of exciton spectra in ionic crystals*, Philos. Mag., **4** (37), 1–31 (1959).
- [63] R. C. Hanson, J. R. Hallberg und C. Schwab, *Elastic and piezoelectric constants of the cuprous halides*, Appl. Phys. Lett., **21** (10), 490–492 (1972).

- [64] M. Certier, M. Soltani, O. Pages, A. Zaoui, W. Sekkal und H. Aourag, *Exciton-polariton reflectance in CuI single crystals*, Mater. Sci. Eng. B, **58** (3), 234–237 (1999).
- [65] T. Sauder, A. Daunois, J. L. Deiss und J. C. Merle, *Effects of uniaxial stress on the excitons in single crystals of CuI: Comparison with thin films*, Solid State Commun., **51** (5), 323–326 (1984).
- [66] B. R. Lawn, *The thermal expansion of silver iodide and the cuprous halides*, Acta Cryst., **17** (11), 1341–1347 (1964).
- [67] D. Chen, Y. Wang, Z. Lin, J. Huang, X. Chen, D. Pan und F. Huang, *Growth strategy and physical properties of the high mobility p-type CuI crystal*, Cryst. Growth & Des., **10** (5), 2057–2060 (2010).
- [68] J. Puthussery, A. Lan, T. Kosel und M. Kuno, *Band-filling of solution-synthesized CdS nanowires*, ACS Nano, **2** (2), 357–367 (2008).
- [69] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer (2005), ISBN 978-3-642-28361-1.
- [70] G. H. Wannier, *The structure of electronic excitation levels in insulating crystals*, Phys. Rev., **52** (3), 191 (1937).
- [71] C. Klingshirn und H. Haug, *Optical properties of highly excited direct gap semiconductors*, Phys. Rep., **70** (5), 315–398 (1981).
- [72] T. Koida, S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, T. Sota, Y. Segawa und H. Koinuma, *Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO*, Appl. Phys. Lett., **82** (4), 532–534 (2003).
- [73] D. Magde und H. Mahr, *Exciton-exciton interaction in CdS, CdSe, and ZnO*, Phys. Rev. Lett., **24** (16), 890 (1970).
- [74] M. Grundmann, *The physics of semiconductors: an introduction including nanophysics and applications*, Springer (2010), ISBN 978-3-319-23880-7.
- [75] J. Serrano, C. Schweitzer, C. T. Lin, K. Reimann, M. Cardona und D. Fröhlich, *Electron-phonon renormalization of the absorption edge of the cuprous halides*, Phys. Rev. B, **65** (12), 125110 (2002).
- [76] G. Benndorf und S. Heitsch, Private Mitteilung, Universität Leipzig (2003).
- [77] C. H. Henry, R. A. Faulkner und K. Nassau, *Donor-Acceptor Pair Lines in Cadmium Sulfide*, Phys. Review, **183** (3), 798 (1969).
- [78] K. P. O'Donnell und X. Chen, *Temperature dependence of semiconductor band gaps*, Appl. Phys. Lett., **58** (25), 2924–2926 (1991).
- [79] C. Bundesmann, R. Schmidt-Grund und M. Schubert, *Optical properties of ZnO and related compounds*, in *Transparent Conductive Zinc Oxide*, S. 79–124, Springer

- (2008).
- [80] K. Thoma, B. Dorner, G. Duesing und W. Wegener, *Lattice dynamics of ZnO*, Solid State Commun., **15** (6), 1111–1114 (1974).
  - [81] T. C. Damen, S. P. S. Porto und B. Tell, *Raman effect in zinc oxide*, Phys. Rev., **142** (2), 570 (1966).
  - [82] B. Hennion, F. Moussa, B. Prevot, C. Carabatos und C. Schawb, *Normal Modes of Vibrations in CuI*, Phys. Rev. Lett., **28** (15), 964 (1972).
  - [83] R. Levy und J. B. Grun, *Optical properties of strongly excited direct band gap materials*, Phys. Status Solidi A, **22** (1), 11–38 (1974).
  - [84] H. Priller, J. Brückner, T. Gruber, C. Klingshirn, H. Kalt, A. Waag, H. J. Ko und T. Yao, *Comparison of linear and nonlinear optical spectra of various ZnO epitaxial layers and of bulk material obtained by different experimental techniques*, Phys. Status Solidi B, **241** (3), 587–590 (2004).
  - [85] C. Klingshirn, *The Luminescence of ZnO under High One-and Two-Quantum Excitation*, Phys. Status Solidi B, **71** (2), 547–556 (1975).
  - [86] R. Zimmermann, *Excitons and Electron-Hole Plasma. A Ground State Calculation*, Phys. Status Solidi B, **76** (1), 191–205 (1976).
  - [87] K. Bohnert, G. Schmieder und C. Klingshirn, *Gain and Reflection Spectroscopy and the Present Understanding of the Electron–Hole Plasma in II–VI Compounds*, Phys. Status Solidi B, **98** (1), 175–188 (1980).
  - [88] Y. Chen, N. T. Tuan, Y. Segawa, H. J. Ko, S. K. Hong und T. Yao, *Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers*, Appl. Phys. Lett., **78** (11), 1469–1471 (2001).
  - [89] J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang und R. J. Saykally, *Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides*, J. Phys. Chem. B, **107** (34), 8816–8828 (2003).
  - [90] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. A. Fallert und H. Kalt, *Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing*, Phys. Rev. B, **75** (11), 115203 (2007).
  - [91] D. Vanmaekelbergh und L. K. van Vugt, *ZnO nanowire lasers*, Nanoscale, **3** (7), 2783–2800 (2011).
  - [92] R. Zimmermann, *Nonlinear optics and the Mott transition in semiconductors*, Phys. Status Solidi B, **146** (1), 371–384 (1988).
  - [93] A. Othonos, *Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors*, J. Appl. Phys., **83** (4), 1789–1830 (1998).

- [94] C. Dietrich, *Cavity effects in polygonal resonators*, Dissertation, Universität Leipzig (2011), urn:nbn:de:bsz:15-qucosa-104393.
- [95] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press (2005), ISBN 978-1-483-31032-04.
- [96] T. Nobis, *Beobachtung und Modellierung des optischen Flüstergalerie-Effekts in hexagonalen Zinkoxid Nanodrahtresonatoren*, Dissertation, Universität Leipzig (2004).
- [97] J. Wiersig, *Hexagonal dielectric resonators and microcrystal lasers*, Phys. Rev. A, **67** (2), 023807 (2003).
- [98] G. M. Wysin, *Resonant mode lifetimes due to boundary wave emission in equilateral triangular dielectric cavities*, J. Opt. A - Pure Appl. Op., **7** (9), 502 (2005).
- [99] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S. H. Chang, S. T. Ho, E. W. Seelig, X. Liu und R. Chang, *Spatial confinement of laser light in active random media*, Phys. Rev. Lett., **84** (24), 5584 (2000).
- [100] A. Mitra und R. K. Thareja, *Photoluminescence and ultraviolet laser emission from nanocrystalline ZnO thin films*, J. Appl. Phys., **89** (4), 2025–2028 (2001).
- [101] J. A. Fallert, *Stimulierte Emission in Zinkoxid-Nanostrukturen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (2009).
- [102] H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong, S. T. Ho, J. Dai, J. Wu und R. P. H. Chang, *Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films*, Appl. Phys. Lett., **73** (25), 3656–3658 (1998).
- [103] X. Liu, A. Yamilov, X. Wu, J.-G. Zheng, H. Cao und R. P. H. Chang, *Effect of ZnO nanostructures on 2-dimensional random lasing properties*, Chem. Mater., **16** (25), 5414–5419 (2004).
- [104] A. Stassinopoulos, R. N. Das, E. P. Giannelis, S. H. Anastasiadis und D. Anglos, *Random lasing from surface modified films of zinc oxide nanoparticles*, Appl. Surf. Sci., **247** (1), 18–24 (2005).
- [105] S. P. Lau, H. Yang, S. F. Yu, C. Yuen, E. S. P. Leong, H. Li und H. H. Hng, *Flexible ultraviolet random lasers based on nanoparticles*, Small, **1** (10), 956–959 (2005).
- [106] H. C. Hsu, C. Y. Wu und W. F. Hsieh, *Stimulated emission and lasing of random-growth oriented ZnO nanowires*, J. Appl. Phys., **97** (6), 064315 (2005).
- [107] Y. H. Leung, W. M. Kwok, A. B. Djurišić, D. L. Phillips und W. K. Chan, *Time-resolved study of stimulated emission in ZnO tetrapod nanowires*, Nanotechnology, **16** (4), 579 (2005).
- [108] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma und Y. Segawa, *Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO*

- microcrystallite thin films*, Appl. Phys. Lett., **72** (25), 3270–3272 (1998).
- [109] S. W. Koch, H. Haug, G. Schmieder, W. Bohnert und C. Klingshirn, *Stimulated intrinsic recombination processes in II–VI compounds*, Phys. Status Solidi B, **89** (2), 431–440 (1978).
- [110] L. W. Casperson, *Threshold characteristics of multimode laser oscillators*, J. Appl. Phys., **46** (12), 5194–5201 (1975).
- [111] S. Strauf, K. Hennessy, M. T. Rakher, Y. S. Choi, A. Badolato, L. C. Andreani, E. L. Hu, P. M. Petroff und D. Bouwmeester, *Self-tuned quantum dot gain in photonic crystal lasers*, Phys. Rev. Lett., **96** (12), 127404 (2006).
- [112] S. Deshpande und P. Bhattacharya, *An electrically driven quantum dot-in-nanowire visible single photon source operating up to 150 K*, Appl. Phys. Lett., **103** (24), 241117 (2013).
- [113] S. F. Savikhin, A. M. Freiberg und V. Travnikov, *Picosecond kinetics of emission by surface excitons in ZnO*, JETP Lett., **50** (3), 122–126 (1989).
- [114] F. Bechstedt, *Principles of surface physics*, Springer Science & Business Media (2012), ISBN 978-3-642-55466-7.
- [115] T. Voss, J. P. Richters und A. Dev, *Surface effects and nonlinear optical properties of ZnO nanowires*, Phys. Status Solidi B, **247** (10), 2476–2487 (2010).
- [116] V. Travnikov, A. Freiberg und S. F. Savikhin, *Surface excitons in ZnO crystals*, J. Lumin., **47** (3), 107–112 (1990).
- [117] J. Grabowska, A. Meaney, K. K. Nanda, J. P. Mosnier, M. O. Henry, J. R. Duclère und E. McGlynn, *Surface excitonic emission and quenching effects in ZnO nanowire/nanowall systems: limiting effects on device potential*, Phys. Rev. B, **71** (11), 115439 (2005).
- [118] L. Wischmeier, T. Voss, S. Börner und W. Schade, *Comparison of the optical properties of as-grown ensembles and single ZnO nanowires*, Appl. Phys. A, **84** (1-2), 111–116 (2006).
- [119] L. Wischmeier, *ZnO-Nanodrähte: Optische Eigenschaften und Ladungsträgerdynamik*, Dissertation, Universität Bremen (2007).
- [120] J. P. Richters, T. Voss, L. Wischmeier, I. Rückmann und J. Gutowski, *Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires*, Appl. Phys. Lett., **92** (1), 011103 (2008).
- [121] J. P. Richters, T. Voss, L. Wischmeier, I. Rückmann und J. Gutowski, *Near-Band-Edge Photoluminescence Spectroscopy of ZnO Nanowires Embedded in Polymers*, J. Korean Phys. Soc., **53**, 2844 (2008).

- [122] J. P. Richters, T. Voss, D. S. Kim, R. Scholz und M. Zacharias, *Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires*, Nanotechnology, **19** (30), 305202 (2008).
- [123] I. Shalish, H. Temkin und V. Narayanamurti, *Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires*, Phys. Rev. B, **69** (24), 245401 (2004).
- [124] M. Versteegh, D. Vanmaekelbergh und J. Dijkhuis, *Room-temperature laser emission of ZnO nanowires explained by many-body theory*, Phys. Rev. Lett., **108** (15), 157402 (2012).
- [125] J. Shah, *Hot electrons and phonons under high intensity photoexcitation of semiconductors*, Solid-State Electron., **21** (1), 43–50 (1978).
- [126] J. Shah, *Hot carriers in semiconductor nanostructures: Physics and applications*, Elsevier (2012), ISBN 9780126381405.
- [127] H. Fröhlich, *Electrons in lattice fields*, Adv. Phys., **3** (11), 325–361 (1954).
- [128] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos und P. Lefebvre, *Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors*, J. Phys. Condens. Matter, **13** (32), 7053 (2001).
- [129] F. Binet, J. Y. Duboz, J. Off und F. Scholz, *High-excitation photoluminescence in GaN: Hot-carrier effects and the Mott transition*, Phys. Rev. B, **60** (7), 4715 (1999).
- [130] X. Yang, C. Xu und N. C. Giles, *Intrinsic electron mobilities in CdSe, CdS, ZnO, and ZnS and their use in analysis of temperature-dependent Hall measurements*, J. Appl. Phys., **104** (7), 3727 (2008).
- [131] E. H. Putley, *The Hall effect and semi-conductor physics* (1968).
- [132] A. S. Barker Jr und M. Ilegems, *Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN*, Phys. Rev. B, **7** (2), 743 (1973).
- [133] H. Ye, G. W. Wicks und P. M. Fauchet, *Hot electron relaxation time in GaN*, Appl. Phys. Lett., **74** (5), 711–713 (1999).
- [134] V. Bougrov, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev und A. Zubrilov, *Band gap energy Vs Temperature for Wurtzite GaN*, Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Eds. Levinshtein ME, Rumyantsev SL, Shur MS, John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 1–30 (2001).
- [135] R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny und R. B. Zetterstrom, *Stimulated emission and laser action in gallium nitride*, Appl. Phys. Lett., **19** (1), 5–7 (1971).
- [136] A. N. Preschilla, S. Major, N. Kumar, I. Samajdar und R. S. Srinivasa, *Nanocrystalline gallium nitride thin films*, Appl. Phys. Lett., **77** (12), 1861–1863 (2000).



- [137] K. Bohnert, G. Schmieder, S. El-Dessouki und C. Klingshirn, *Gain spectroscopy and plasma recombination in CdS*, Solid State Commun., **27** (3), 295–299 (1978).
- [138] C. I. Yu, T. Goto und M. Ueta, *Emission of cuprous halide crystals at high density excitation*, J. Phys. Soc. Jpn., **34** (3), 693–698 (1973).
- [139] H. Haug und S. W. Koch, *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, Bd. 5, World Scientific (1990), ISBN 978-981-283-883-4.
- [140] M. Versteegh, T. Kuis, H. T. C. Stoof und J. I. Dijkhuis, *Ultrafast screening and carrier dynamics in ZnO: Theory and experiment*, Phys. Rev. B, **84** (3), 035207 (2011).
- [141] K. Sokolowski-Tinten und D. Von der Linde, *Generation of dense electron-hole plasmas in silicon*, Phys. Rev. B, **61** (4), 2643 (2000).
- [142] L. Banyai und S. W. Koch, *A simple theory for the effects of plasma screening on the optical spectra of highly excited semiconductors*, Z. Phys. B Con. Mat., **63** (3), 283–291 (1986).
- [143] E. Krüger, Private Mitteilung, Universität Leipzig (2017).
- [144] R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt und C. Klingshirn, *Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO*, Phys. Status Solidi C, **3** (4), 976–979 (2006).
- [145] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer und A. Waag, *Zinkoxid-ein alter, neuer Halbleiter*, Physik Journal, **5** (1), 33 (2006).
- [146] M. Ogrisek, *Kontrolliertes Wachstum von Zinkoxid und Vanadium(IV)-oxid Nanostrukturen*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität (2013).
- [147] R. Yang und Z. L. Wang, *Interpenetrative and transverse growth process of self-catalyzed ZnO nanorods*, Solid State Commun., **134** (11), 741–745 (2005).
- [148] M. Wei, D. Zhi und J. L. MacManus-Driscoll, *Self-catalysed growth of zinc oxide nanowires*, Nanotechnology, **16** (8), 1364 (2005).
- [149] M. Biswas, E. McGlynn, M. O. Henry, M. McCann und A. Rafferty, *Carbothermal reduction vapor phase transport growth of ZnO nanostructures: Effects of various carbon sources*, J. Appl. Phys., **105** (9), 094306–094306 (2009).
- [150] M. Kozlik, *Synthese von Halbleiternanodrähten für die Photonik*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität (2009).
- [151] J. Kühnel, *Cathodoluminescence probing of semiconducting nanowires and plasmonic nanostructures*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität (2011).
- [152] I. Nakada, H. Ishizuki und N. Ishihara, *Growth of Cuprous Iodide Single Crystals in Gel*, Jpn. J. Appl. Phys., **15** (5), 919 (1976).

- [153] R. Röder, *Modifizierung der Lasingeigenschaften von Halbleiternanodrähten*, Masterarbeit, Friedrich-Schiller-Universität (2012).
- [154] P. F. Schmidt, L. J. Balk, R. Blaschke *et al.*, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Bd. 444, expert Verlag Renningen-Malsheim (1994), ISBN 9783816910381.
- [155] G. M. Sheldrick, *A short history of SHELX*, Acta Cryst. Section A, **64** (1), 112–122 (2008).
- [156] M. Stölzel, *Photolumineszenz von Exzitonen in polaren ZnO/MgZnO-Quantengrabenstrukturen*, Dissertation, Universität Leipzig (2014), urn:nbn:de:bsz:15-qucosa-147166.
- [157] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, Springer-Verlag (2009), ISBN 978-3-8348-9288-1.
- [158] Hamamatsu, *Guide to Streak Cameras* (2008).
- [159] J. Woollam, *Guide to Using WVASE32 Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*. JA Woollam Co (2005).
- [160] R. Schmidt-Grund, *Dielectric Function of ZnO and MgZnO and Application to Bragg Reflectors and Micro-resonators*, Dissertation, Universität Leipzig (2007).
- [161] M. Wille, C. Sturm, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund und M. Grundmann, *Carrier density driven lasing dynamics in ZnO nanowires*, Nanotechnology, **27** (22), 225702 (2016), <http://stacks.iop.org/0957-4484/27/i=22/a=225702>.
- [162] M. Wille, T. Michalsky, E. Krüger, M. Grundmann und R. Schmidt-Grund, *Absorptive lasing mode suppression in ZnO nano-and microcavities*, Appl. Phys. Lett., **109** (6), 061102 (2016).
- [163] J. A. Fallert, R. J. B. Dietz, H. Zhou, J. Sartor, C. Klingshirn und H. Kalt, *Lasing in single ZnO nanorods after fs-and ns-pulsed excitation*, Phys. Status Solidi C, **6** (2), 449–452 (2009).
- [164] B. Liu, R. Chen, X. L. Xu, D. H. Li, Y. Y. Zhao, Z. X. Shen, Q. H. Xiong und H. D. Sun, *Exciton-Related Photoluminescence and Lasing in CdS Nanobelts*, J. Phys. Chem. C, **115** (26), 12826–12830 (2011).
- [165] B. Mayer, D. Rudolph, J. Schnell, S. Morkötter, J. Winnerl, J. Treu, K. Müller, G. Bracher, G. Abstreiter, G. Koblmüller *et al.*, *Lasing from individual GaAs-AlGaAs core-shell nanowires up to room temperature*, Nat. Commun., **4**, 2931 (2013).

- [166] R. M. Farrell, D. F. Feezell, M. C. Schmidt, D. A. Haeger, K. M. Kelchner, K. Iso, H. Yamada, M. Saito, K. Fujito, D. A. Cohen *et al.*, *Continuous-wave operation of AlGa<sub>N</sub>-cladding-free nonpolar m-plane InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> laser diodes*, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (8L), L761 (2007).
- [167] S. W. Jung, W. I. Park, H. D. Cheong, G. C. Yi, H. M. Jang, S. Hong und T. Joo, *Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by metalorganic vapor phase epitaxy*, Appl. Phys. Lett., **80** (11), 1924–1926 (2002).
- [168] N. Arai, J. Takeda, H. Ko und T. Yao, *Dynamics of high-density excitons and electron–hole plasma in ZnO epitaxial thin films*, J. Lumin., **119**, 346–349 (2006).
- [169] T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura und H. Koinuma, *Exciton spectra of ZnO epitaxial layers on lattice-matched substrates grown with laser-molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett., **76** (24), 3549–3551 (2000).
- [170] C. Czekalla, T. Nobis, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, M. Lorenz und M. Grundmann, *Whispering gallery modes in zinc oxide micro-and nanowires*, Phys. Status Solidi B, **247** (6), 1282–1293 (2010).
- [171] S. Richter, O. Herrfurth und R. Schmidt-Grund, Private Mitteilung, Universität Leipzig (2017).
- [172] O. Herrfurth, *Development of a femtosecond time-resolved spectroscopic ellipsometry setup*, Masterarbeit, Universität Leipzig (2017).
- [173] J. M. Szarko, J. K. Song, C. W. Blackledge, I. Swart, S. R. Leone, S. Li und Y. Zhao, *Optical injection probing of single ZnO tetrapod lasers*, Chem. Phys. Lett., **404** (1), 171–176 (2005).
- [174] A. Soudi, P. Dhakal und Y. Gu, *Diameter dependence of the minority carrier diffusion length in individual ZnO nanowires*, Appl. Phys. Lett., **96** (25), 253115 (2010).
- [175] O. Lopatiuk, L. Chernyak, A. Osinsky, J. Q. Xie und P. P. Chow, *Electron-beam-induced current and cathodoluminescence studies of thermally activated increase for carrier diffusion length and lifetime in n-type ZnO*, Appl. Phys. Lett., **87** (16) (2005).
- [176] C. Yang, M. Kneiß, M. Lorenz und M. Grundmann, *Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit*, Proc. Natl. Acad. Sci., **113** (46), 12929–12933 (2016).
- [177] C. Yang, M. Kneiß, F. L. Schein, M. Lorenz und M. Grundmann, *Room-temperature domain-epitaxy of copper iodide thin films for transparent CuI/ZnO heterojunctions with high rectification ratios larger than 10<sup>9</sup>*, Sci. Rep., **6** (2016).

- [178] M. Wille, E. Krüger, S. Blaurock, V. Zviagin, D. Deichsel, G. Benndorf, L. Trefflich, V. Gottschalch, H. Krautscheid, R. Schmidt-Grund und M. Grundmann, *Lasing in cuprous iodide microwires*, Appl. Phys. Lett., **111** (3), 031105 (2017).
- [179] D. Hamilton und R. Seidensticker, *Propagation mechanism of germanium dendrites*, J. Appl. Phys., **31** (7), 1165–1168 (1960).
- [180] S. Suga, K. Cho, Y. Niji, J. C. Merle und T. Sauder, *Magneto-optical studies of the  $Z$  1, 2 exciton-polaritons in CuI: Effects of finite exciton wave vector*, Phys. Rev. B, **22** (10), 4931 (1980).
- [181] P. Gao, M. Gu, X. Liu, Y.-Q. Zheng und E. Shi, *Crystal growth and luminescence properties of CuI single crystals*, Optik, **125** (3), 1007–1010 (2014).
- [182] G. Lin, F. Zhao, Y. Zhao, D. Zhang, L. Yang, X. Xue, X. Wang, C. Qu, Q. Li und L. Zhang, *Luminescence Properties and Mechanisms of CuI Thin Films Fabricated by Vapor Iodization of Copper Films*, Materials, **9** (12), 990 (2016).
- [183] I. K. Vereshchagin, V. A. Nikitenko und S. G. Stoyukhin, *Band-edge emission in CuI single crystals*, J. Lumin., **29** (2), 215–221 (1984).
- [184] T. Sauder und M. Certier, *On the Zeeman effect of the principal emission line of high purity CuI at very low temperatures*, Phys. Lett. A, **101** (1), 55–57 (1984).
- [185] H. Ichida, Y. Kanematsu, T. Shimomura, K. Mizoguchi, D. Kim und M. Nakayama, *Photoluminescence dynamics of exciton-exciton scattering processes in CuI thin films*, Phys. Rev. B, **72** (4), 045210 (2005).
- [186] C. Sturm, M. Wille, J. Lenzner, S. Khujanov und M. Grundmann, *Non-linear optical deformation potentials in uniaxially strained ZnO microwires*, Appl. Phys. Lett., **110** (6), 062103 (2017).

## Eigene Publikationen

1. R. Röder, M. Wille, S. Geburt, J. Rensberg, M. Zhang, J. G. Lu, F. Capasso, R. Buschlinger, U. Peschel and C. Ronning, *Continuous Wave Nanowire Lasing*, Nano Lett, **13**, 8 (2013), 3602-3606.
2. M. Zhang, M. Wille, R. Röder, S. Heedt, L. Huang, Z. Zhu, S. Geburt, D. Grützmacher, T. Schäpers, C. Ronning, and J. G. Lu, *Amphoteric Nature of Sn in CdS Nanowires*, Nano Lett, **14**, 2 (2014), 518-523
3. T. Michalsky, M. Wille, C. P. Dietrich, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Phonon-assisted lasing in ZnO microwires at room temperature*, Appl. Phys. Lett., **105**, 21 (2014) 211106
4. M. Wille, C. Sturm, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Carrier density driven lasing dynamics in ZnO nanowires*, Nanotechnology, **27**, 22 (2016), 225702
5. M. Wille, T. Michalsky, E. Krüger, M. Grundmann, and R. Schmidt-Grund, *Absorptive lasing mode suppression in ZnO nano- and microcavities*, Appl. Phys. Lett., **109**, 6 (2016), 061102
6. C. Sturm, M. Wille, J. Lenzner, S. Khujanov, and M. Grundmann, *Non-linear optical deformation potentials in uniaxially strained ZnO microwires*, Appl. Phys. Lett., **110**, 6 (2017), 062103
7. M. Wille, E. Krüger, S. Blaurock, V. Zviagin, R. Deichsel, G. Benndorf, L. Trefflich, V. Gottschalch, H. Krautscheid, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Lasing in cuprous iodide microwires*, Appl. Phys. Lett, **111**, 3 (2017), 031105
8. M. Zapf, R. Röder, K. Winkler, L. Kaden, J. Greil, M. Wille, M. Grundmann, R. Schmidt-Grund, A. Lugstein, and C. Ronning, *Dynamical Tuning of Nanowire Lasing Spectra*, eingereicht zu ACS Photonics (07.2017)

## Eigene Tagungsbeiträge

1. M. Wille, C. Czekalla, C. P. Dietrich, S. Geburt, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *ZnO Nano- and Microwires as Building Blocks for Optoelectronic Devices*, Poster zur jährlichen BuildMona Konferenz, Leipzig, Deutschland, 03.03. - 04.03.2014
2. M. Wille, R. Röder, S. Geburt, M. Zhang, J. G. Lu, and C. Ronning. *Continuous Wave Lasing in Sn:CdS Nanowires*, Vortrag zur DPG-Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland, 30.03. - 04.04.2014
3. M. Wille, T. Michalsky, C. P. Dietrich, H. Franke, C. Sturm, R. Johné, C. Tessarek, S. Christiansen, P. Eastham, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Hexagonal nano- and microwire resonators*, Poster CECAM-Workshop (Nanostructured Zinc Oxide and related materials), Bremen, Deutschland, 23.06. - 27.06.2014
4. M. Wille, T. Michalsky, S. Geburt, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Lasing in ZnO Nano- and Microwires*, Poster zur TCO Konferenz, Leipzig, Deutschland, 29.09. - 02.10.2014
5. M. Wille, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Lasing Dynamics in ZnO Nanowires*, Poster zur DPG-Frühjahrstagung, Berlin, Deutschland, 15.03. - 20.03.2015
6. M. Wille, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Lasing Dynamics in ZnO Nanowires*, Poster zur jährlichen BuildMona Konferenz, Leipzig, Deutschland, 23.03. - 24.03.2015
7. M. Wille, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Carrier density driven dynamics in ZnO Nanowires*, Poster zum Workshop *Quantum Coherent Structures*, Leipzig, Deutschland, 30.09. - 01.10.2015
8. M. Wille, C. Sturm, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Lasing dynamics in ZnO nanowires*, Vortrag zur DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, Deutschland, 06.03. - 11.03.2016
9. M. Wille, C. Sturm, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Lasing dynamics in ZnO nanowires*, Vortrag zur jährlichen BuildMona Konferenz, Leipzig, Deutschland, 14.03. - 15.03.2016
10. M. Wille, C. Sturm, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Carrier density driven dynamics in ZnO Nanowires*, Poster zur PLMCN, Nara, Japan, 28.03. - 31.03.2016

11. M. Wille, C. Sturm, T. Michalsky, E. Krüger, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Electronic structure dynamics in highly excited nano- and microwire lasers*, Poster zur ICPS, Beijing, China, 31.07. - 05.08.2016
12. M. Wille, T. Michalsky, E. Krüger, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Absorptive lasing mode suppression in highly excited ZnO nano- and microcavities*, Poster zur jährlichen BuildMona Konferenz, Leipzig, Deutschland, 06.03. - 07.03.2017
13. M. Wille, T. Michalsky, E. Krüger, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Absorptive lasing mode suppression in highly excited ZnO nano- and microcavities*, Poster zur DPG-Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland, 20.03. - 24.03.2017
14. M. Wille, C. Sturm, O. Herrfurth, S. Richter, T. Michalsky, R. Röder, C. Ronning, R. Schmidt-Grund, and M. Grundmann, *Ultrafast Dynamics of the Optical Properties of ZnO-based Nanocavities*, Poster zur PLMCN, Würzburg, Deutschland, 09.07. - 14.07.2017

## Danksagung

Am Schluss dieser Arbeit möchte ich den Menschen danken, die mich während meiner Promotion begleitet und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz herzlich danke ich Prof. Marius Grundmann für die Möglichkeit an diesem hochinteressanten und -aktuellen Themengebiet zu arbeiten und für die freundliche Aufnahme in die HLP-Arbeitsgruppe.

Ich danke Dr. Rüdiger Schmidt-Grund und Dr. Chris Sturm für die Betreuung meiner Arbeit und insbesondere für die vielen Ratschläge und Diskussionen während der letzten Jahre. Ganz herzlich danke ich Prof. Bernd Rheinländer für die intensiven Diskussionen über Teilprojekte meiner Arbeit, Manuskripte und die gesamte Dissertation. Bei Tom Michalsky bedanke ich mich für die Unterstützung im Laborbetrieb. Vitaly Zviagin danke ich für die Durchführung von Ellipsometriemessungen an CuI-Dünnschichten. Weiterhin danke ich Evgeny Krüger für die tolle und erfolgreiche Zusammenarbeit während seiner Abschlussarbeiten.

Ich danke S. Blaurock und V. Gottschalch aus der Arbeitsgruppe von Prof. H. Krautscheid für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der CuI Mikrostrukturen.

Weiterhin danke ich Prof. Carsten Ronning und Dr. Robert Röder vom Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Matthias Ogrisek (ehemals AG Prof. C. Ronning, FSU Jena) danke ich für die Unterstützung bei der Herstellung von ZnO Nanodrähten.

Ein herzlicher Dank geht an die technischen Mitarbeiter der HLP-Abteilung, ohne die die Arbeitsabläufe nicht reibungslos funktionieren würden. Ich danke Jörg Lenzner für die Einführung am FIB-System und die Durchführung einiger SEM- und EDX-Untersuchungen. Vielen Dank weiterhin für die Hilfestellung bei Konstruktionen, Programmier- und Ansteuerarbeiten. Ich danke Gabriele Benndorf für die Durchführung einiger PL-Untersuchungen und für die zahlreichen Diskussionen, die wir im Laufe der letzten Jahre über die PL von Halbleitern hatten. Ich danke Roswitha Riedel für ihre technische Unterstützung bei der Verbauung und der Konstruktion von optomechanischen Bauteilen. Weiterhin danke ich Monika Hahn für die Herstellung von Marker-Strukturen für die Nano- und Mikrostrukturpräparation.

Vielen Dank auch an Anja Heck und Birgit Wendisch für die angenehme Zusammenarbeit wenn es um organisatorische Sachen ging. Bei allen Kollegen der HLP bedanke ich mich für die vielen Stunden, in denen wir gemeinsam beim Pokern, Skat oder Tischtennis spielen entspannen konnten.

Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie, die es mir ermöglicht hat, mich nach eigenen Vorstellungen bilden und entwickeln zu können. Vielen Dank für euer andauerndes Vertrauen. Ich danke ganz besonders meiner Frau Judith, die in allen Hochs und Tiefs zu mir stand und dabei oftmals einige Geduld aufbringen musste.



# Curriculum Vitae

---

## Persönliche Daten

Name: Marcel Wille  
Geburtsdatum: 19.11.1989  
Geburtsort: Heilbad Heiligenstadt, Deutschland  
Nationalität: Deutsch

## Schulischer und Wissenschaftlicher Werdegang

1996 – 2000	Grundschule, Geismar
2000 – 2008	Käthe-Kollwitz-Gymnasium, Lengenfeld unterm Stein Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,1)
2008 – 2011	Physikstudium B. Sc., Friedrich-Schiller-Universität Jena
2011	Titel der Bachelorarbeit: <i>Qualitative Untersuchung diamantähnlicher Schichten, hergestellt mittels massenseparierter Ionenstrahldeposition (MSIBD)</i> Abschlussnote: 1,9
2011 – 2013	Physikstudium M. Sc., Friedrich-Schiller-Universität Jena Haupt-/Nebenfach: Festkörperphysik / Optik
2013	Titel der Masterarbeit: <i>Optische und elektrische Eigenschaften von Zinn-dotierten CdS Nanodrähten</i> 1. Gutachter: Prof. Dr. C. Ronning 2. Gutachter: Dr. C. Jäger Abschlussnote: 1,1
Seit 11.2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promovend, Universität Leipzig, Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik, Abteilung Halbleiterphysik
Seit 06.2014	Mitglied der Graduiertenschule BuildMoNa

## Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt zu haben. Ich habe keine anderen als die in der Literatur angeführten Quellen benutzt und sämtliche der Literatur entnommenen Textstellen als solche kenntlich gemacht.

Ich versichere, dass keine weiteren Personen bei der geistigen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren, insbesondere weder mittelbar noch unmittelbar geldwerte Leistungen erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die vorgelegte Arbeit wurde weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt und ist in ihrer Gesamtheit noch nicht veröffentlicht. Darüberhinaus versichere ich, dass keine früheren Promotionsversuche stattgefunden haben.

Ich erkenne die Promotionsordnung in ihrer Fassung vom 23. März 2010 an.

Leipzig, den 23.08.2017